

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

UNIVERZITNÍ STUDIJNÍ PROGRAMY- NANOTECHNOLOGIE



**Využití modifikovaného vermikulitu pro sorpci simulantů bojových chemických
látek**

(Application of modified vermiculite for sorption of simulants of warfare agents)

Jméno studenta: Nikol Mojžíšková

Jméno vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Daniela Plachá, PhD.

Studijní program: Nanotechnologie

Datum odevzdání: 21.5.2018

Zadání bakalářské práce

Student: Nikol Mojžíšková
Studijní program: B3942 Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie
Téma: Využití modifikovaného vermikulitu pro sorpci simulantů bojových chemických látek
Application of modified vermiculite for sorption of simulants of warfare agents
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce je studium využití modifikovaných jílových minerálů, zejména vermikulitu, pro odstranění bojových chemických látek typu yperitu a organofosfát. Teoretická část bude zaměřena na studium vlastností yperitu, sarinu a somanu a jejich simulantů a možnosti jejich eliminace s využitím jílových minerálů. V praktické části bude sledována sorpční účinnost organicky modifikovaných vermikulitů pro látky simulující vlastnosti bojových chemických látek. Účinnost bude sledována pomocí chromatografie, XRD, FTIR a analýzy fázového uhlíku.

Seznam doporučené odborné literatury:

J. Bajgar, C. Klement, R. Mezencev, Biologické a chemické zbrane. Pripravenosť a odpoveď. PRO Banská Bystrica, 2013, s. 781s, ISBN 978-80-89057-43-6.

D. Plachá, K. Rosenbergová, J. Slabotínský, K. Mamulová Kutláková, S. Študentová, G. Simha Martynková, Modified Clay minerals efficiency against chemical and biological warfare agents for civil human protection, Journal of Hazardous Materials, 2014, 271, 65-72.

F. Bergaya, G. Lagaly, Handbook of Clay Science, 2nd Edition, Elsevier Oxford, 2013, s. 1752, ISBN 97800-80993-64-5.

S. Popiel, M. Sankowska, Determination of chemical warfare agents and related compounds in environmental samples by solid-phase microextraction with gas chromatography, Journal of Chromatography A, 2011, 1218 (47), 8457-8479.

S.L. Bartelt-Hunt, D.R.U. Knappe, M. A. Barlaz, A review of chemical warfare agent simulants for the study of environmental behavior. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2008, 38(2), 112-136.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Daniela Plachá, Ph.D.

Datum zadání: 10.11.2017

Datum odevzdání: 21.05.2018



prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry



Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji tímto, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a veškerou literaturu a další prameny, ze kterých jsem čerpala, řádně cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Ostravě dne:.....

podpis:.....

Bakalářská práce byla vypracována v rámci projektů SP2017/78 Využití modifikovaných vermikulitů pro sorpci organických látek a SP2018/122 Polymerní kompozitní materiály s antimikrobiálními vlastnostmi vhodné pro biomedicínské aplikace.

Poděkování:

Mé poděkování patří p. doc. Ing. Daniele Plaché, PhD. za odborné vedení, vstřícnost, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnovala. Zároveň bych chtěla poděkovat Ing. Marcelovi Mikeskovi a Ing. Ondrovi Dutkovi za spolupráci při získávání údajů pro výzkumnou část práce.

Všem mnohokrát děkuji

PROHLÁŠENÍ

- byla jsem seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB - TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce.
- Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB - TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB -TUO na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby.

V Ostravě: 21.5.2018

.....

Podpis studenta

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BCHL	Bojové chemické látky
BTMA	Benzyltrimethylamonium
BTMA-VMT	Vermikulit modifikovaný benzyltrimethylamoniovými kationty
CEC	Kationtová výměnná kapacita
CEES	(2-chlorethyl)ethylsulfid
CEMS	(2-chlorethyl)(methyl)sulfid
CEPS	(2-chlorethyl)(fenyl)sulfid
DCH	1,6-dichlorhexan
DEEP	Diethyl-ethylfosfonát
DEHP	Bis(2-ethylhexyl)ftalát
DEM	Diethylmalonát
DEP	Diethylpimelát
DIMP	Diisopropyl-methylfosfonát
DMMP	Dimethyl-methylfosfonát
FTIR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
GA	Tabun
GB	Sarin
GD	Soman
HD	Yperit
HDP	Hexadecylpyridinium
HDP-VMT	Vermikulit modifikovaný hexadecylpyridiniiovými kationty
HDTMA-VMT	Vermikulit modifikovaný hexadecyltrimethylamoniovými kationty
K _H	Henryho konstanta
K _{OW}	Rozdělovací koeficient
MS	Methylsalicylát
Na-VMT	Sodná forma vermikulitu
Na-MMT	Sodná forma montmorillonitu
TBA	Tetrabutylamonium
TBA-VMT	Vermikulit modifikovaný tetrabutylamoniovými kationty
TDG	Thiodiglykol
TEP	Triethylfosfát
TMA	Tetramethylamonium
TMA-VMT	Vermikulit modifikovaný tetramethylamoniovými kationty
XRD	Rentgenová prášková difrakce

Anotace

Bakalářská práce se zabývá přípravou organicky modifikovaných vermikulitů a jejich využitím pro sorpci simulantů bojových chemických látek, a to yperitu a organofosfátů. Teoretická část je věnována vybraným chemickým bojovým látkám a látkám simulujícím jejich účinek, praktická část se zabývá modifikacemi vermikulitu a jeho následnou aplikací pro záchyt některých látek simulujících bojové chemické látky. Vermikulit byl modifikován benzyltrimethylamoniovými, tetramethylamoniovými, tetrabutylamoniovými, hexadecyltrimethylamoniovými a hexadecylpyridiniovými kationy. Připravené organicky modifikované vermikulity byly charakterizovány pomocí metod FTIR, XRD a analýzou fázového uhlíku a následně použity pro testování sorpčních vlastností metodami statické a dynamické sorpce par.

Klíčová slova

Bojová chemická látka, yperit, organofosfát, simulant, organicky modifikovaný vermikulit, sorpce

Annotation

The bachelor thesis is aimed at the preparation of organically modified vermiculites and their further utilization for the sorption of simulants of chemical warfare agents, namely yperite and organophosphates. The theoretical part is devoted to selected chemical warfare agents and substances simulating their effect, the practical part deals with modifications of vermiculite and its subsequent application for capture of selected substances simulating chemical warfare agents. Vermiculite was modified with benzyltrimethylammonium, tetramethylammonium, tetrabutylammonium, hexadecyltrimethylammonium and hexadecylpyridinium cations. The prepared organically modified vermiculites were characterized by FTIR, XRD and phase carbon analysis and subsequently used for sorption properties testing by static and dynamic vapor sorption

Keywords

Chemical warfare agent, yperite, organophosphate, simulant, organically modified vermiculite, sorption

Obsah

Úvod.....	8
1. TEORETICKÁ ČÁST	9
1.1. Bojové chemické látky.....	11
1.1.1. Klasifikace bojových chemických látek	11
1.1.2. Organofosfáty	12
1.1.3. Yperit.....	15
1.1.4. Osud bojových chemických látek v prostředí	16
1.2. Látky simulující účinek	17
1.2.1. Simulanty yperitu	17
1.2.2. Simulanty G řady.....	17
1.2.3. Výběr vhodných simulantů.....	20
1.3. Metody eliminace	22
1.3.1. Rozdělení dekontaminačních metod.....	22
1.3.1.1. Chemické metody.....	23
1.3.2. Dekontaminace BCHL využívající páry peroxidu vodíku	24
1.3.3. Extrakční detoxikace BCHL.....	24
1.3.4. Dekontaminace BCHL stechiometrickou degradací na oxidech kovů....	25
1.4. Detekce bojových chemických látek	25
1.4.1. Detekce nervově paralytických látek.....	26
1.4.2. Detekce zpuchýřujících látek	27
1.5. Jíly.....	28
1.6. Vermikulit	28
2. PRAKTICKÁ ČÁST.....	30
2.1. Použité přístroje a materiály	30
2.1.1. Použité materiály a chemikálie.....	30
2.1.2. Použité přístroje.....	30
2.2. Postup přípravy organicky modifikovaného vermikulitu	31

2.2.1.	Příprava monoionní formy	31
2.2.2.	Příprava organicky modifikovaného vermikulitu.....	31
2.3.	Metodika statické sorpce par v uzavřeném prostoru	33
2.4.	Charakterizace organicky modifikovaných vermikulitů před a po adsorpci .	33
2.5.	Dynamická sorpce ve spolupráci se SÚJCHBO	33
3.	Výsledky a diskuze	35
3.1.	Charakterizace vermikulitů	35
3.1.1.	Charakterizace vermikulitů na základě analýzy fázového uhlíku	35
3.1.2.	Charakterizace vermikulitů pomocí FTIR analýzy	35
3.1.3.	Charakterizace vermikulitů pomocí rentgenové difrakční analýzy	35
3.2.	Vypočtená adsorbovaná množství simulantů BCHL.....	39
3.3.	Srovnání výsledků analýz organicky modifikovaných vermikulitů před a po adsorpci BCHL.....	41
3.3.1.	Thiodiglykol	41
3.3.2.	Dimethyl-methylfosfonát	45
3.3.3.	Diethyl-ethylfosfonát.....	49
3.3.4.	1,6-dichlorhexan	53
3.3.5.	Pentylacetát.....	57
3.4.	Průnik par skrze vrstvu vermikulitu – dynamická sorpce.....	62
4.	ZÁVĚR	68
	SEZNAM LITERATURY	70
	SEZNAM OBRÁZKŮ	75
	SEZNAM TABULEK.....	77

Úvod

Bojové chemické látky jsou zbraně hromadného ničení. Byly vyvinuty především pro použití ve světových válkách. V současné době jsou jejich výroba a použití již několik desítek let zakázané. Přesto jsou v oblasti zájmu řady vědeckých pracovišť, zejména v bezpečnostním výzkumu, protože jsou v některých oblastech stále zneužívány.

Bojové chemické látky jsou toxické látky. Mezi jedy a bojovými látkami není vymezená přesná hranice. Patří zde i látky, které z farmakologického hlediska vůbec nepatří mezi toxické látky, ale jsou určeny k dočasnému zneschopnění či vyčerpání živé síly (např. dráždivé a psychoaktivní látky). Dále se do této skupiny zařazují i chemické látky, které ničí rostliny, přičemž nemusí být toxické pro lidi a teplokrevné živočichy. Není vymezena přesná definice pojmů ani přesný název, mohou být nazývány i „chemická zbraň“, „chemický bojový agens“, chemický válečný agens“, „válečné chemické látky“, „otravné látky“, „bojové otravné látky“ atd. Jejich hlavní vývoj spadá do 1. poloviny 20. století [1].

Cíle bakalářské práce:

- Příprava sorpčního materiálu vhodného pro sorpci vybraných chemických látek
- Charakterizace sorpčního materiálu
- Studium vlastností yperitu, sarinu, somanu a jejich simulantů
- Sledování sorpční účinnosti organicky modifikovaných vermikulitů pomocí metod XRD, FTIR, plynové chromatografie a analýzy obsahu fázového uhlíku s využitím simulantů bojových chemických látek

1. TEORETICKÁ ČÁST

Historie

Bojové chemické látky (BCHL) byly použity v různých válkách a konfliktech, při teroristických činnostech, úmyslných otravách i popravách. Mezi první formy použití patřily přírodní toxiny izolované z rostlin nebo zvířat, které se nanášely na hroty šípů. Již v 5. století před naším letopočtem používali Spartané podobné látky ve starověkém Řecku, aby uklidnili vzpoury lidu. Spartané používali kouř ze spalování uhlí, síry a smoly ke zmatení nepřátel, kteří pronikli do aténské pevnosti. Také používali bomby se sírou a smolou s cílem překonat nepřítele [1].

Za počátek moderních chemických válek se považuje hromadný útok s použitím chloru v Belgii v roce 1915. Následně byla použita dusivá látka fosgen, proti které se bránilo ochrannými maskami. V roce 1917, opět v Belgii, konkrétně ve městě Ypres, použila německá armáda zpuchýřující látku yperit. Období mezi první a druhou světovou válkou je považováno za éru syntézy a výroby paralytických látek v Německu. Výzkum pokračoval i v pozdějších letech a byly vyvinuty další zpuchýřující látky lewisit a dusíkatý yperit. Ve druhé světové válce bojové látky nebyly použity, přestože jich Německo vlastnilo velké množství, a další látky byly během války vyráběny. Během druhé světové války Německo využívalo metodu Blitzkrieg, což je rychlé proniknutí mechanizovaných a motorových jednotek obranou nepřítele, a z důvodu obav o ztrátu hybné síly a kontaminaci vozových jednotek bojové chemické látky nepoužívali [1,2].

Po druhé světové válce došlo k velkému rozvoji ve výzkumu a vývoji chemických zbraní a chemických bojových látek. Tyto látky vlastnily různé armády západních i východních bloků. Yperit byl použit i proti Kurdům ve válce mezi Irákem a Iránem (1980-1988). V letech 1994-1995 použili teroristé sarin v Japonsku, v tokijském metru. Nervové plyny byly použity i jako protiteroristické, a to v roce 2002 v Moskevském divadle, kdy teroristé zajali civilisty v divadle a požadovali stažení ruských vojsk z Čečenska. Po dvou a půl dnech vpustily ruské síly do vnitřních prostor divadla větráním sarin a došlo k usmrcení 39 teroristů a 129 civilistů. Další výzkumy probíhaly v oblasti nových typů paralytických látek a nesmrtících zbraní [1,2].

I přes mezinárodně uznaný zákaz byly BCHL nyní používány na Blízkém Východě, konkrétně v Sýrii. 21. srpna 2013 byly použity v oblasti u Damašku rakety s nervovým plynem sarinem, které usmrtily přibližně 1400 lidí, včetně dětí. Poslední známá akce

proběhla 4. dubna 2017, kdy došlo k náletu syrského letectva na ChánŠajchún s cílem zlikvidovat sklad zbraní radikálních bojovníků, včetně továrny na výrobu BCHL umístěnou poblíž. K útoku byl použit právě sarin. Další příklady užití BCHL jsou uvedeny v tabulce 1. Z uvedených příkladů vyplývá potřeba neustálého výzkumu a vývoje ochranných protiopatření [3,4].

Tabulka 1: Použití chemických bojových látek

Rok	Místo	Chemická látka
5.st.př.n.l	Řecko	Toxiny z rostlin a zvířat, kouř z uhlí, síra, smola
1915	Belgie	Chlor, fosgen
1917	Belgie	Sulfidický yperit
1980	Irán	Yperit
1994-1995	Japonsko	Sarin
2002	Rusko	Sarin
2013	Sýrie	Sarin
2017	Sýrie	Sarin
2018	Velká Británie	Zřejmě Novichok

Úmluva o zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní

První mezinárodní dohodou o zákazu používání těchto zbraní je „*Úmluva o zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní a jejich ničení*“, která vstoupila v platnost dne 29. 4. 1997. Tato Úmluva zakazuje nejen vlastní použití nebo vůbec hrozbu těmito zbraněmi, ale i jejich vývoj a výrobu. Každý stát se touto dohodou zavazuje za žádných okolností nevyrábět, nevyvíjet, nehromadit ani nepřechovávat chemické zbraně. Nezákonné je přímé i nepřímé používání bojových chemických látek, jejich předávání nebo použití, a také možnost provést odvetný úder, vojenskou přípravu nebo i pomoc, podporu či navádění k jakékoli zakázané činnosti v této oblasti. Každý stát se zavazuje zničit chemické zbraně, které vlastní, má v držení nebo které jsou umístěny na jejich území, současně se zavazuje ke zničení chemických zbraní, které zanechal na cizím území, a také ke zničení objektů určených k výrobě chemických zbraní. K dodržování a kontrole byla vytvořena Organizace pro zákaz chemických zbraní

se sídlem v Haagu. Počet států, které Úmluvu o zákazu vývoje, výroby a hromadění zásob a použití chemických zbraní a jejich ničení podepsaly k 30. 3. 2004 je 161. Státy, které ji podepsaly, jsou například USA, Rusko, Itálie, Indie, Japonsko, Jižní Korea, mezi státy, které dohodu nepodepsaly, patří Egypt, Severní Korea, Sýrie, nebo Jižní Súdán [5-7].

Rovněž se uvádí, že po druhé světové válce zůstalo velké množství uložených chemických látek v různých tajných skladech a barelech v USA a Rusku. Jednou z metod likvidace bojových látek byla metoda potopením, a proto se velká množství některých bojových chemických látek čítajících v tunách dostala do všech oceánů a také do moří. V Baltském moři a průlivu Bakerrak se nachází 300 tisíc tun bojových látek. V Severním moři se pravděpodobně z prorezavělých sudů začíná uvolňovat yperit a ničí okolní mořský život [5,8].

1.1. Bojové chemické látky

1.1.1. Klasifikace bojových chemických látek

Bojové chemické látky se dělí dle stálosti v terénu na [1]:

- nestálé (těkavé): sarin, fosgen, difosgen, kyanovodík, chlorkyan, perfluorisobuten,
- polostálé (se střední těkavostí): soman, IVA látka,
- stálé (perzistentní): látky typu V, tabun, sulfidický a dusíkatý yperit, lewisit.

Z hlediska fyzikálního se dělí na [1]:

- plynné,
- kapalné,
- pevné.

Skupenství ovlivňuje rychlost pronikání do organismu a dobu stálosti. Z fyzikálního hlediska se také mohou dělit na [1]:

- lipofilní - jsou rozpustné v tucích, do této skupiny patří většina bojových chemických látek,
- lipofobní - nerozpustné v tucích, zde jsou zařazeny anorganické toxické soli a soli látek obsahujících dusík.

Dělení z chemického hlediska se využívá pro posouzení chemické stálosti nebo polarity sloučeniny. Z chemického složení se dělí na [1]:

- halogeny a halogenderiváty, např. chlor, fosgen, sulfidický a dusíkatý yperit, lewisit, sarin, soman,
- deriváty karboxylových kyselin, např. fosgen, difosgen, kyanovodík, chlorkyan,
- amidy a nitrily, např. kyanovodík, chlorkyan, tabun, látka IVA, LSD,
- aminy, např. dusíkatý yperit, látka IVA, adamsit,
- nitro- a nitrososloučeniny, např. chlorpikrin, dichlorformoxim,
- ketony, např. bromacetofenon, chloracetofenon,
- cyklické ethery, např. dioxin, látka CR,
- thiosloučeniny, např. sulfidický yperit, kyslíkatý yperit, seskviyperit,
- sloučeniny arsenu, např. lewisit, adamsit, Clark I, Clark II,
- organofosfáty, např. tabun, sarin, soman, látky typu Novichok,
- ostatní, např. proteiny jako je botulotoxin, ricin.

Nejčastější dělení je vojensko-toxikologická klasifikace. Ta dělí sloučeniny podle nejcharakterističtějšího účinku hlavního účelu bojového záměru na [1]:

- látky se smrtícím účinkem, které mohou způsobit smrt lidí i zvířat
 - nervově- paralytické látky, např. Sarin, Soman, látka VX, Novichok
 - zpuchýřující látky, např. sulfidický yperit, dusíkatý yperit, lewisit
 - všeobecně jedovaté látky, např. kyanovodík, chlorkyan
 - dusivé látky, např. fosgen, difosgen
 - toxiny, saxitoxin, ricin
- zneschopňující látky, které působí dočasně
 - dráždivé látky
 - psychoaktivní látky
 - stafylokokový enterotoxin B

Vzhledem k tomu, že bakalářská práce se věnuje organofosfátům, yperitu a látkám simulujícím jejich účinek, další část je zaměřena pouze na tyto látky.

1.1.2. Organofosfáty

Organofosfáty patří mezi nejtoxičtější známé bojové chemické látky. Do této skupiny patří sarin (GB), soman (GD), tabun (GA) a cykloserin (GF). Jsou označovány jako G-série paralytických látek, protože je poprvé syntetizovali němečtí vědci (Germany). Jako

první byl připraven tabun v roce 1936. Při laboratorní teplotě jsou to těkavé kapaliny. Nebezpečné jsou při kontaktu s kůží nebo při vdechnutí par [9].

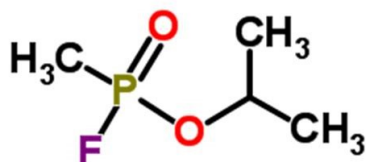
Sarin (GB) je sloučenina RS)-O-isopropylmethylfluorofosfonát, jejíž vzorec je $\text{CH}_3\text{-PO(F)-OCH(CH}_3)_2$, viz Obrázek 1. Byl objeven v roce 1938 a jeho název je utvořen podle jmen jeho objevitelů - Schrader, Ambros, Rüdinger a van der Linde. Byl vyvinut jako chemická zbraň během druhé světové války. Je bezbarvý, bez zápachu a při laboratorní teplotě je to těkavá kapalina. Teplota varu je $146\text{ }^\circ\text{C}$ a teplota tuhnutí je $-56\text{ }^\circ\text{C}$. Je nehořlavý, rozpustný ve vodě a jiných organických rozpouštědlech. Může být skladovatelný při běžných teplotách v ocelových nádobách po dobu 5 až 10 let, se zvyšující se teplotou až do $71\text{ }^\circ\text{C}$ jeho životnost klesá. Při $71\text{ }^\circ\text{C}$ slabě koroduje ocel, měď, mosaz a olovo. K úplnému rozložení dochází při $150\text{ }^\circ\text{C}$ po 150 minutách [10].

Sarin je vysoce toxický jed, který narušuje nervový systém a patří k **nejtoxictějším a rychle působícím chemickým zbraním**. Proniká pokožkou, při kontaktu s očima je ještě toxictější. Nejtoxictější je vdechnutím. Lehce proniká oblečením, běžný oděv zvyšuje účinky sarinu na kůži. Je potřebné speciální ochranné oblečení. Jeho účinek je okamžitý. Střední smrtelná koncentrace při vdechnutí je $75\text{-}100\text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-3}$, při polknutí $1,7\text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-3}$ [13,14]. Mezi příznaky požití patří zúžení zornic očí, nadměrné množství slin a zúžení průdušek jako u astmatického záchvatu. Jediná kapka může být fatální [9,11,12].

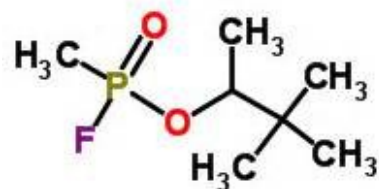
Jeho vysoké nebezpečí spočívá v tom, že byl vyroben z chemikálií, které jsou komerčně dostupné a využívají se v průmyslu, přičemž jediná kapka může být smrtelná. Rychle se rozptyluje a vypařuje, tudíž jeho větší množství způsobí extrémně velké masové ztráty [9,11,12].

Soman (GD) je bezbarvá kapalina s ovocným zápachem, vyvinutá v roce 1936 v Německu, opět týmem vedeným Gerhardem Schraderem. Je to sloučenina 2-(fluormethylfosforyl)oxy-3,3-dimethylbutan s chemickým vzorcem $\text{CH}_3\text{-PO(F)-O-CH(CH}_3\text{)-C(CH}_3)_3$, viz Obrázek 2. Teplota varu je $167\text{ }^\circ\text{C}$, teplota tuhnutí je $-42\text{ }^\circ\text{C}$, kdy tuhne na nekystalický materiál podobný sklu. Je rozpustný ve vodě a organických rozpouštědlech. Za normální teploty může být skladován ve skleněných nádobách až pět a půl měsíce, při zvýšené teplotě nad $71\text{ }^\circ\text{C}$ ve skleněných, ocelových nebo hliníkových nádobách půl roku. Při zvýšené teplotě ($65\text{ }^\circ\text{C}$) však ocel koroduje [15,16].

Má okamžitý účinek, který je podobný sarinu, ovšem silnější. Proniká pokožkou i oblečením, avšak nejtoxičtější je vdechováním [15,16].

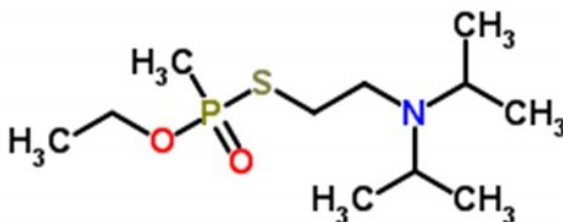


Obrázek 1: Struktura sarinu



Obrázek 2: Struktura somanu

Látka VX je velmi toxický bojový nervový plyn. Jedná se také o organofosfát, methylfosfonothionát, viz Obrázek 3. Objevitelem VX je chemik Ranajit Ghoshe, který ho použil jako pesticid na ochranu rostlin pod názvem Amiton. Kvůli vysoké toxicitě však byl následně stažen z trhu [17]. Tvrdí se, že USA, Rusko a Sýrie i přes zákaz vlastní obrovské zásoby VX. V USA byly oficiálně části zásob VX zničeny už v roce 1969, když bylo 120 tun uloženo na dně oceánu, nicméně zásoba chemických zbraní je likvidována dodnes. Zástupci USA sdělili, že armáda USA má dostatečnou zásobu VX k vyhlazení všech lidí na planetě [17-19].



Obrázek 3: Struktura látky VX

Je to olejovitá tekutina, svou strukturou se podobá motorovému oleji, je nažloutlé barvy, bez chuti a bez zápachu. Má nízkou viskozitu a je poměrně odolná zevním vlivům. Může být šířena ve formě kapaliny nebo po zahřátí ve formě par [17].

Velmi účinně zasahuje nervový systém, podle Stockholm Peace Research Institute [17] je VX jednou z nejjedovatějších látek na světě a nejúčinnějším nervovým jedem. Dávka

10mg VX při kontaktu s kůží je smrtelná, při inhalaci je dostačující množství ještě nižší. V nervovém systému zabraňuje funkci acetylcholinesterázy, což je enzym, který zajišťuje přenos nervových vzruchů mezi nervy a svaly. Když tento enzym není funkční, svaly se stáhnou a nastává křeč, oběť zmodrá a s pěnou u úst se udusí [17-19].

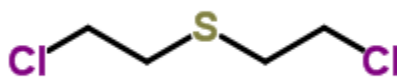
1.1.3. Yperit

Yperit (HD) patří mezi zpuchýřující bojové látky. Je to vojenský plyn, nazývaný také hořčičný plyn, podle hořčičného zápachu. Je pojmenován podle města Ypres, kde byl poprvé použit Němci v roce 1917. Jedná se o sloučeninu bis(2-chlorethyl)sulfid. První pokus o přípravu provedl v roce 1882 německý vědec Despretz, ale jeho výsledky nebyly dostatečné. Čistý yperit byl připraven v roce 1886 dalším německým vědcem Meyerem reakcí thioglykolu s chloridem fosforitým [20,22].

Sulfidický yperit je za normálních podmínek bezbarvá olejovitá kapalina. Má silný zápach po hořčici nebo křenu, česneku, cibuli a spálené gumě. Čím je čistější, tím méně je cítit jeho zápach. Je to bojová látka, která je v přírodě stálá po dobu několika dnů v závislosti na okolní teplotě a její dekontaminace probíhá pomalu a mnohdy ne úplně. Meziprodukty dekontaminace jsou mnohdy toxické a mohou mít také zpuchýřující účinky. Bod tuhnutí je 14° C, ale byly připraveny modifikace yperitu, se sníženým bodem tuhnutí, a to až na -300°C. V zimním období byla používána směs sulfidického yperitu a lewisitu v poměru 2:3. Pro tuto směs je bod tuhnutí -26 °C. Použití rozpouštědel snižuje účinnost yperitu. Ve vodě je málo rozpustný, ale je dobře rozpustný v organických rozpouštědlech [21,22].

Yperit používaný ve vojenské munici nebo skladovaný ve speciálních kontejnerech je převážně yperit destilovaný. Je velmi účinný, nejúčinnější je ve formě aerosolu. Do organismu yperit může vstoupit kůží, dýchacími orgány, očními spojivkami i přes zažívací ústrojí. Střední smrtelná koncentrace sulfidického yperitu při vdechnutí je 1,5 g .min⁻¹.m⁻³. Latence je obvykle 4-6 hodin (může být až den) po zasažení, avšak závisí na obdržené dávce. Postižený cítí vůni česneku, kterou způsobuje sloučenina alicin. Nejcitlivější orgán jsou oči, které poškozují i páry yperitu v koncentracích, které nepoškozují kůži ani dýchací orgány. Dochází k otoku očních víček a zánětu spojivek a může dojít až k oslepnutí. Yperit ve vyšších koncentracích zasahuje dýchací orgány – dráždí v nose, v hrdle, způsobí horečku, silný kašel, celkovou ochablost organismu, zhorší dýchání a zvýší pocení. K poškození kůže dochází účinkem par a aerosolů kapalného

destilovaného aerosolu. Ze začátku není působení doprovázeno příznaky, projevují se velmi pomalu, dochází ke zčervenání zasažené pokožky, svědění a tvoření drobných puchýrků se sklonem k výpotku a tvoření strupů. Současně dochází k celkové ochablosti organismu, nechutenství a rychlému hubnutí. Yperit proniká oblečením a působí na kůži. Na vlhkých místech má silnější účinek, např. v podpaží. Často působení yperitu provází svalové křeče končící ochrnutím. Po požití vody nebo potravy zamořené yperitem dochází k poškození zažívacích orgánů. Krátce po požití se objeví prudké bolesti v břiše, nevolnost, zvracení, průjem, celková ochablost a svalové křeče. Rychlost pronikání yperitu do organismu roste s teplotou [20,22]. Struktura yperitu je znázorněna na Obrázku 4.



Obrázek 4: Struktura yperitu

1.1.4. Osud bojových chemických látek v prostředí

Mezi děje, kterým BCHL v přírodě podléhají, patří těkání, sorpce, hydrolýza, fotolýza a mikrobiální degradace. Primárním mechanismem degradace ve vodných systémech je hydrolýza, s poločas rozpadu v řádech minut až dnů [23].

U hydrolýzy yperitu ve vodném systému byl poločas rozpadu 8,5 minuty, avšak celková míra vymizení yperitu je často omezována pomalou rychlostí rozpouštění yperitu z nevodné fáze do vody. Také produkty hydrolýzy mohou pokrýt povrch kapiček yperitu a zpomalit tak jeho rozpouštění. Hydrolýza yperitu může probíhat dvěma způsoby, které jsou závislé na dostupnosti vody a hlavními produkty jsou thiodiglykol (TDG) nebo kyselina chlorovodíková. Rychlost hydrolýzy BCHL závisí na faktorech, jako je teplota, pH nebo kvalita vody. Kvalita hydrolýzy se zvyšuje s rostoucí teplotou, vliv pH se liší [23].

Sorpční procesy ovlivňují dopad látek na životní prostředí a biologickou dostupnost BCHL. V mnoha případech se rozdělí mezi vodnou a pevnou fází podle obsahu uhlíku sorpčního prostředí, jako jsou půdy a sedimenty. Vztah mezi koncentrací BCHL v organické uhlíkaté fázi a jejich koncentrací ve vodné fázi popisuje rozdělovací koeficient uhlík-voda K_{OC} [23].

1.2. Látky simulující účinek

Přímé experimentování s bojovými chemickými látkami doprovázejí problémy, jako je jejich propustnost pro ochranné bariéry materiálů, nutnost dekontaminace zařízení a vybavení nebo přenos v životním prostředí. Toto experimentování není proveditelné v běžných laboratořích, především z důvodu toxicity těchto látek, která omezuje jejich použití pouze v laboratořích k tomu vybavených, což nařizují zákonné normy. K experimentům se tak často využívají takzvané simulanty, které jsou bojovým chemickým látkám podobné. Za ideální simulant bojové chemické látky je považována taková látka, která dokáže napodobit všechny důležité fyzikální a chemické vlastnosti látky, avšak není toxická. Výsledky naměřené na simulantech se dají považovat za minimálně podobné, jaké by byly získány přímo při testech s BCHL. Simulanty mají podobnost ve fyzikálních vlastnostech, například rozpustnost ve vodě nebo tlak par, nebo mají podobnou molekulovou strukturu [24].

1.2.1. Simulanty yperitu

Pro simulaci chování yperitu byly použity různé sloučeniny. Wagner a Bartram použili pro simulaci yperitu (2-chlorethyl)methylsulfid (CEMS) a (2-chlorethyl)fenylsulfid (CEPS) při studiu jeho degradace a působení v půdě. Yue a spol. použili (chlorethyl)ethylsulfid (CEES) jako simulant yperitu při studování odstranění yperitu z vody aktivním uhlím, zatímco Singer a kol. použili methylsalicylát (MS) k vyhodnocení sorpce. Kromě zmíněných simulantů vytvořil Bennett s dalšími seznam potenciálních simulantů, které byly použity v různých aplikacích. Seznam s vlastnostmi je uveden v Tabulce 2 [24].

1.2.2. Simulanty G řady

Současně byla určena řada potenciálních simulantů sarinu, somanu a tabunu. Raber a McGuire použili bifenyl kyseliny fosforečné (DPCP) jako simulant G řady ve zkoumání dekontaminace. Singer a kol. použili tři sloučeniny, dimethyl-methylfosfonát (DMMP), diethyl-ethylfosfonát (DEEP) a triethylfosfát (TEP) ke zhodnocení sorpce látek typu G. Pro studium sorpce z vodného prostředí s využitím aktivního uhlí byl použit jako simulant diisopropyl-methylfosfonát (DIMP). Simulanty G řady a jejich vlastnosti jsou uvedeny v Tabulce 3 [24].

Tabulka 2: Fyzikální a chemické vlastnosti simulantů yperitu

Látka	CAS	vzorec	M _w [g/mol]	B _t [°C]	B _v [°C]	TP [mm Hg]	logK _{ow}	rozpustnost [mg/l]	K _H pro 25°C
HD	505-60-2	C ₄ H ₈ Cl ₂ S	159,07	14,45	218	0,11	2,41- 2,55	684 (25°C)	9,8*10 ⁻⁴
DEP	1732-08-7	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	216,28	-24	254	0,03	3,07	1970 (25°C)	1,8*10 ⁻⁵
MS	119-36-8	C ₈ H ₈ O ₃	152,15	-8	223	0,04	2,55	700 (30°C)	4*10 ⁻³
TDG	111-48-8	C ₄ H ₁₀ O ₂ S	122,19	-16	165	0.00323	-0,63	34000 (25°C)	1,9*10 ⁻⁹
DCH	2163-00-0	C ₆ H ₁₂ Cl ₂	155,06	-13	208	0,300	3,5	900 (20°C)	4*10 ⁻³
CEES	693-07-2	C ₄ H ₉ ClS	124,63	-48,6	156,5	3,4	2,2	1062(25°C)	1,5*10 ⁻²
CEMS	542-81-4	C ₃ H ₇ ClS	110,6	-61	132	8,98	1,62	3245(325°C)	7,6*10 ⁻³
CEPS	5535-49-9	C ₈ H ₉ ClS	172,67	17	257	0,0186	3,58	84(25°C)	3*10 ⁻³

HD-yperit; DEP-diethylpimelát; MS- methylsalicylát; TDG- thiodiglykol; DCH- 1,6-dichlorhexan;
 CEES- (2-chlorethyl)ethylsulfid; CEMS- (2-chlorethyl)methylsulfid; CEPS- (2-chlorethyl)fenylsulfid
 M_w-molekulová hmotnost; b_t- bod tání; b_v- bod varu; TP- tlak par; K_H- Henryho konstanta [24].

Tabulka 3: Fyzikální a chemické vlastnosti simulantů látek typu G

Látka	č.CAS	vzorec	M_w [g/mol]	B_t [°C]	B_v [°C]	TP [mm Hg]	logK_{ow}	rozpustnost [mg/l]	K_H pro 25°C
GA	77-81-6	C ₅ H ₁₁ N ₂ O ₂ P	162,13	-50	248	0,057	0,394	7,2*10 ⁴ (20°C)	6,5*10 ⁻⁷
GB	107-44-8	C ₄ H ₁₀ FO ₂ P	140,1	-56	158	2,1	0,3	1*10 ⁶ (25°C)	3,8*10 ⁻⁴
GD	96-64-0	C ₇ H ₁₆ FO ₂ P	182,17	-42	198	0,4	1,78	2,1*10 ⁴ (25°C)	1,9*10 ⁻⁴
TEP	78-40-0	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	182,16	-56	215	0,39	0,8	5*10 ⁵ (25°C)	6,1*10 ⁻⁵
DEM	105-53-3	C ₇ H ₁₂ O ₄	160,17	-50	200	0,27	0,96	2,32*10 ⁴ (37°C)	9,5*10 ⁻⁵
DIMP	1445-75-6	C ₇ H ₁₇ O ₃ P	180,19	25	121	0,277	1,03	1500(25°C)	1,8*10 ⁻³
DEHP	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	138,1	25	138	11,2	3,01	1*10 ⁶ (25°C)	7,4*10 ⁻²
DMMP	756-79-6	C ₃ H ₉ O ₃ P	124,08	-48	181	0,96	-0,61	1*10 ⁶ (25°C)	5,3*10 ⁻⁵
DEEP	78-38-6	C ₆ H ₁₅ O ₃ P	166,16	-13	198	0,315	0,66	1750(25°C)	1,2*10 ⁻⁴

GA-tabun; GB- sarin; GD-soman; TEP- triethylfosfát; DEM- diethylmalonát; DIMP- diisopropyl-methylfosfonát; DEHP- bis(2-ethylhexyl)ftalát;

DMMP- dimethyl-methylfosfonát; DEEP- diethyl-ethylfosfonát,

M_w-molekulová hmotnost; B_t- bod tání; B_v- bod varu; TP- tlak par; K_H- Henryho konstanta [24].

1.2.3. Výběr vhodných simulantů

Volba vhodného simulantu musí být provedena s ohledem na určené použití. Je však nutné vzít v potaz, že simulant, který je nejvhodnější pro simulaci určitého procesu (např. testování biodegradace, experimenty těkavosti, výpočet sorpční izotermy) v životním prostředí, nemusí být nejvhodnější pro studie ostatních vlastností nebo účinků. Při výběru je třeba zohlednit toxicitu simulantu a vyhodnotit jeho fyzikálně chemické a toxikologické vlastnosti [23]. Mezi fyzikální vlastnosti patří molekulová hmotnost, těkavost, smáčivost, skupenství, rozpustnost, stálost v ovzduší i v terénu a interakce s ochrannými materiály. Mezi chemické vlastnosti se řadí reaktivita s jinými látkami, které jsou potřebné k dekontaminaci, rychlost reakce a toxikologické vlastnosti zahrnující škodlivost pro lidský organismus a životní prostředí [25].

1.2.3.1. Sorpce a desorpce

Sorpce a následná desorpce v pevném skupenství se řídí primárně hodnotou $\log K_{ow}$ BCHL, a proto simulant s podobnou hodnotou $\log K_{ow}$ vykazuje nejvíce podobné sorpční chování vůči původní BCHL. Sekundárním kritériem je velikost molekuly. Simulant by měl mít velikost molekuly co nejvíce podobnou původní BCHL, protože sorpce je řízena difuzí sorbatů přes polymerní matici a/nebo porézní strukturu sorbentu. Simulanty s většími molekulami, než má původní BCHL, difundují pomaleji (zvláště ty, které obsahují aromatické funkční skupiny, např. fenolické skupiny), zatímco simulanty s menší molekulou, než má původní látka, se šíří rychleji. Mimo to, porézní heterogenní adsorbenty, jako například aktivní uhlí, jsou tvořeny menšími molekulami a mají větší počet adsorpčních míst než adsorbenty s většími molekulami, a to z důvodu sterických „size-exclusion“ účinků ovlivňujících interakce na základě velikostí [23].

V případě yperitu má $\log K_{ow}$ hodnotu 2,41-2,55, a proto jsou vhodnými simulanty látky s podobnými hodnotami K_{ow} MS (2,55), CEES (2,2), DEP (3,07), DCH (3,5) a CEMS (3,58) (Tabulka 2). CEES a CEMS mají nejvíce podobnou strukturu yperitu, z toho důvodu jsou nejlepší volbou pro simulaci yperitu z hlediska sledování sorpčních vlastností. MS má podobnou hodnotu $\log K_{ow}$, avšak obsahuje fenylovou skupinu, což yperit neobsahuje a DEP má oproti yperitu o hodně vyšší molekulovou hmotnost [23].

V případě řady G látek má několik simulantů podobné hodnoty $\log K_{ow}$ (Tabulka 3). Jako simulanty pro tabun ($\log K_{ow}=0,394$) a sarin ($\log K_{ow}=0,3$) podle hodnot $\log K_{ow}$

nejvíce odpovídají DEEP, TEP, ECA. DEEP a TEP jsou organické sloučeniny fosforu a mají dosti podobnou strukturu, jakou má tabun a sarin. Pro soman ($\log K_{ow} = 1,78$) se nejvíce hodnotou $\log K_{ow}$ blíží simulant DIMP a DEHP, které se podobají i svou strukturou. DEHP se zdá být nejlepší simulant somanu dle hodnoty $\log K_{ow}$ i struktury [23].

1.2.3.2. Těkavost

Schopnost vypařovat se je popsána Henryho konstantou K_H . Podle této hodnoty je nejlepší simulant pro yperit MS a CEPS (Tabulka 1), pro tabun TEP a DMMP (Tabulka 2), pro sarin a soman jsou nejlepšími simulanty DEEP a DMMP (Tabulka 3) [23].

1.2.3.3. Biologická rozložitelnost

Biologická rozložitelnost BCHL se řídí v první řadě chemickou strukturou a v menší míře i rozpustností ve vodě. Typické koncentrace BCHL v životním prostředí jsou výrazně nižší než limity rozpustnosti. Nejreprezentativnější simulanty pro yperit z hlediska rozložitelnosti jsou CEES a CEMS. Pro látky typu G jsou nejreprezentativnějšími simulanty na základě strukturní podobnosti DMMP, DEEP a DIMP [23].

1.2.3.4. Hydrolýza

Výběr vhodných simulantů pro studium hydrolýzy závisí především na přítomnosti vazeb ve sloučeninách simulantů, které se vyskytují i v původní látce. Nejvhodnější simulant nejlépe odpovídá struktuře původní BCHL, kdy se mohou tvořit stejné nebo podobné produkty hydrolýzy. Například při hydrolýze sarinu probíhají reakce na vazbách P-F a P-alkoxyskupina za vzniku kyseliny methylfosfonové. Soman hydrolyzuje přes ztrátu fosforu a následně pak přes pomalejší reakce, ztrácí alkoxyskupinu za vzniku kyseliny methylfosfonové. Přítomnost vazeb P-F nebo P-CN způsobuje toxicitu BCHL typu G, proto tyto skupiny nejsou přítomné ve strukturách simulantů. Existuje řada potenciálních simulantů pro tabun, sarin a soman, které mají podobné molekulární struktury (DMMP, DIMP, TEP, DEEP). V případě yperitu je konečným produktem hydrolýzy thiodiglykol, který vzniká pomocí dechlorační reakce. Výběr nejlepšího

simulantu pro yperit závisí na strukturní podobnosti. Zdá se, že nejvhodnějšími jsou CEES a CEMS, protože tyto sloučeniny obsahují jednu funkční skupinu ethylchloridu [23].

1.3. Metody eliminace

Dekontaminace, nebo také odmořování, představuje soubor opatření aktivní ochrany proti následkům úniku nebezpečných látek. Může dojít ke kontaminaci osob, zvířat, oděvů, potravin a krmiv, techniky, automobilů, terénu a dalších. Cílem dekontaminace je odstranění kontaminantů nebo, je-li to možné, jejich rozložení nebo jiným způsobem převedení na neškodné produkty za účelem snížení zdravotnických ztrát, snížení nebezpečí ohrožení prostředí a nenávratných ztrát, vytvoření podmínek pro obnovení běžného života v postižených oblastech a zkrácení doby, kdy je nezbytné používat prostředky ochrany. Podle druhu kontaminantu zahrnuje dekontaminace detoxikaci, dezaktivaci a dezinfekci [26]. V současné době existuje k likvidaci biologických a chemických látek mnoho dekontaminačních metod. Provádějí se různými postupy podle typu polutantu, ale také podle prostředí a velikosti plochy [29]. Obecně se využívají mechanické, fyzikální i chemické dekontaminační metody a mokré i suché způsoby. Dekontaminační metody zahrnují škálu metod od čištění mýdlem až po různé dezinfekce či sterilizace. Sterilizace zahrnuje fyzikální a chemické metody vedoucí k likvidaci nebo eliminaci škodlivé látky. Méně účinnou, avšak bezpečnější, metodou je dezinfekce vedoucí k eliminaci polutantů z neživých objektů [29]. Nejrozšířenější je detoxikace pevnými sorbenty a detoxikace postřikem [28].

Dekontaminace byly praktikovány již od starověku, avšak za počátek se označuje rok 1438, kdy došlo k založení Magistrátu zdravotnictví v Benátkách (Itálie), čímž započala prevence a ochrana vůči různým parazitům, onemocněním a znečištěním. K velkému pokroku došlo v 19. století, kdy byl objeven chlor a chlornany, které se brzy začaly používat k dezinfekcím nemocnic, kanálů, pitné vody a dalších. Následovala řada objevů a pokroků. Koncem 19. století Krönig a Paul vytvořili základy chemické dezinfekce a v praxi vytvořili *fenol-koeficientovou metodu* pro testování účinnosti dezinfekčních látek. Ve 20. století došlo ke zdokonalování především díky rozvoje organické chemie [29].

1.3.1. Rozdělení dekontaminačních metod

Dekontaminační metody se dělí na chemické, fyzikální a mechanické. Tyto metody mají i rizika, a to jak v nebezpečnosti činidla (např. toxicita, výbušnost), tak také mohou vznikat zbytky s nepříznivým účinkem na životní prostředí. Cílem je použít

dekontaminační činidlo, které se nejvíce podobá ideálnímu. Ideální dekontaminační činidlo by mělo mít vysoký stupeň účinnosti na velké rozpětí kontaminantů, dlouhotrvající účinek, rychlý nástup účinku, opakovatelnost, skladovatelnost, bezpečnou manipulaci, netoxicitu, odolnost organickým materiálům a další [29].

1.3.1.1. Chemické metody

Jednou z výhod chemických metod je jejich schopnost přeměňovat toxické bojové chemické látky na netoxické produkty, které jsou následně odstraněny z dekontaminovaných povrchů. Nejvýznamnějšími metodami dekontaminace jsou hydrolyza, nukleofilní, elektrofilní a fotochemické reakce [27]. Nejčastěji jsou používána činidla s oxidačními vlastnostmi, která mají omezenou dobu použitelnosti. Rychlost působení závisí na teplotě [28]. Lze je aplikovat mokrou cestou (používá se vodný roztok ClO_2 , alkoholy, jodoform a další), nebo s využitím plynné fáze (ClO_2 , peroxid vodíku, ozón, atd.) [29]. Za nízkých teplot je výběr omezený. Hlavními faktory účinnosti těchto metod jsou rychlost chemické reakce a použití vody jako reakčního prostředí. Dekontaminační směsi založené na vodě a organických rozpouštědlech za nízkých teplot většinou úplně nemrznou, ale vymrzá voda a vzniká ledová tříšť v organickém rozpouštědle. Stejně to působí na emulzní a pěnotvorné směsi. Nízká teplota je výhodná, dokud nedochází k vymrznutí vody. Hlavní využití chemických metod za nízkých teplot je v bezvodém prostředí, podmínkou jejich použití je, aby organická rozpouštědla měla přijatelný bod tuhnutí. Je ovšem nutné počítat s nárůstem viskozity [26].

1.3.1.2. Fyzikální metody

Tyto metody nevedou k likvidaci toxické látky, ale mohou dekontaminovat zasažený povrch. Výhodou je zde fakt, že nezávisí na chemické povaze bojových chemických látek. Patří zde odpařování, rozpouštěcí a oplachové operace, adsorpční metody, termický rozklad a ultrazvuk [28,29]. Pro vojenské a hasičské použití je nejvýznamnější dekontaminace organickými rozpouštědly s aplikací alkoholů a chlorovaných alifatických uhlovodíků [26].

1.3.1.3. Mechanické metody

Tyto metody rovněž zajišťují odstranění BCHL ze zamořených povrchů. Za nízkých teplot se řadí spíše k výjimečným, jde například o možnost zakrytí kontaminované zeminy. Mezi další metody patří obrušování nebo otryskávání (například tuhým oxidem uhličitým) [26,27].

1.3.2. Dekontaminace BCHL využívající páry peroxidu vodíku

Mezi fyzikální dekontaminace patří aplikace par peroxidu vodíku- „Vapour Phase Hydrogen Peroxide“- zkratkou VPHP. Výhodou této metody je, že metoda není škodlivá vůči životnímu prostředí, protože se páry peroxidu vodíku rozkládají na vodu a kyslík. První uplatnění par peroxidu vodíku bylo ke sterilizaci zubních nástrojů, později se používal k dekontaminaci životního prostředí i uzavřených prostor. Dekontaminace uzavřených prostor probíhá ve čtyřech krocích - dehumidifikace, kondicionace, vlastní dekontaminace a aerace. Během dehumidifikace se stabilizuje teplota generátoru VPHP a nastaví relativní vlhkost podle vlhkosti v místnosti. Ve druhém kroku se převede roztok peroxidu vodíku do plynné fáze, která je přenesena přes nosné médium (vzduch) do prostoru a zvýší se koncentrace na požadovanou hodnotu. V dalším kroku dochází k pomalému odpařování peroxidu do nosného média. V posledním kroku se do vyčištěného prostoru vpouští čistý vzduch a odstraní se peroxid. Tuto metodu lze použít na velké prostory a za nízkých teplot [29].

1.3.3. Extrakční detoxikace BCHL

Další z metod, která se používá k dekontaminaci BCHL, je extrakce rozpouštědlem. Tato metoda využívá schopnost rozpouštědla rozpouštět BCHL a extrahovat je z dekontaminovaného materiálu. Vzorek se převádí do roztoku s rozpouštědlem. Klasické extrakční detoxikace používají velké objemy rozpouštědla a jsou zdoluhavé. Novější metody využívají předeheřtá rozpouštědla v tlakových nádobách. Je nutné správně zvolit rozpouštědlo, což ovlivňuje selektivitu a účinnost extrakce. Zvolené rozpouštědlo by nemělo být rozpustné ve vodě (max. 10%) a mělo by být dostatečně těkavé, aby bylo snadné roztok zakoncentrovat. Extrakční detoxikace probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku dochází k rozpouštění kapalně fáze BCHL, což určuje průběh celé extrakce a

následuje desorpce BCHL ze struktury vzorku. Po extrakci je nutné provést separaci a odstranit rozpouštědlo [30,31].

1.3.4. Dekontaminace BCHL stechiometrickou degradací na oxidech kovů

Oxidy kovů alkalických zemin (hořčík, vápník) a lehkých kovů (hliník, titan) mají schopnost i v makrokrytalické formě reagovat se standardními otravnými látkami, jako je yperit, soman nebo VX. Reakce na makrokrytalických krystalech jsou pomalé a ve větším měřítku nevyužitelné, avšak pokud se velikost částic oxidů zmenší na jednotky až desítky nanometrů, dojde ke zvýšení měrné reaktivity. Reakce probíhá na povrchu nanokrytalů, na hranách se rozkládá rychle, ale na hladkých površích pomalu. Zrychlení je tedy vysvětlováno tím, že na povrchu nanokrytalů dojde vůči povrchu makrokrytalů ke zvýšení počtu reaktivních míst - více hran a rohů krystalů a jejich poruch. Konverzi látky ovlivňuje také rychlost difúze plynné nebo kapalně fáze látky ve směru koncentračního gradientu z méně reaktivních míst na místa příznivější pro rozklad. Oproti běžným sorbentům (např. aktivní uhlí) nanokrytalické materiály polutanty odstraní i chemicky rozloží. Nanokrytalické materiály běžně působí jako stechiometrická činidla, jejich reaktivní povrch se rychle vyčerpává a kinetiku degradace polutantu řídí pomalá difúze do hloubky nanodisperzní částice, proto má kinetická křivka zpočátku rychlejší průběh [27].

1.4. Detekce bojových chemických látek

Teroristické aktivity zdůrazňují potřebu rychlé, citlivé a ideálně přesné metody sledování hrozby látek, výbušnin a bojových chemických látek s minimální nepřesností. Včasná detekce je důležitá pro nasazení vhodných opatření, mobilizaci složek záchranného systému a evakuaci osob z ohrožené oblasti [32,33]. Běžně se používá přenosný plynový chromatograf a hmotnostní spektrometr, poslední dobou se velmi uplatňují a vylepšují biosenzory. V laboratořích se pro detekci BCHL využívá nejčastěji plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií [34], Ramanova spektrometrie, FTIR a energiově disperzní rentgenový spektrometr.

1.4.1. Detekce nervově paralytických látek

V rámci České republiky je nositelem technologií pro detekci BCHL armáda, záchranný systém a některé laboratoře. Významný je Státní ústav jaderné, chemické a biologické obrany, který se zabývá radiační ochranou a jadernou bezpečností, nešířením jaderných zbraní a zákazem chemických a biologických zbraní. Pro detekci nervově paralytických látek je možné použít jednoduché detekční průkazy, mezi něž patří průkazníkové papírky a páskové detektory. Armáda ČR má průkazníkové papírky PP-3 a Detehit. Papírky detekují látky typu V v kapalně formě, Detehit je detekuje kalorimetricky pomocí Ellmanova činidla (5,5'-dithiobis-2-nitrobenzoová kyselina). Detehit dokáže detekovat tyto látky ve vzduchu, ve vodě, v potravinách i na stěru z pevného povrchu. Složitější typy průkazních papírků využívají různé detekční trubičky pro různé typy látek. Trubičky pro detekci nervově paralytických látek dříve využívaly barevné změny acidobazického indikátoru, dnes využívají stejný princip jako Detehit. Pro rychlé stanovení látek ve vzduchu lze použít také automatické signalizátory, které sledují aktivaci enzymů kalorimetricky. V tomto případě probíhá reakce na textilní pásce po automatickém nástřiku. Dalším typem jsou miniaturizované spektrometry, které srovnávají naměřená data z okolí s databází v paměti přístroje, a při shodě signalizuje přítomnost bojové látky ve vzduchu [33].

Dalším typem jsou biosenzory složené z biorekogniční složky a fyzikálně-chemického převodníku. Biorekogniční složkou je acetylcholinesterasa a butyrylcholinesterasa díky své citlivosti na BCHL. Jsou již popsány elektrochemické a optické biosenzory obsahující tyto látky. Elektrochemické senzory využívají buď potenciometrický princip, kdy aktivitu cholinesteras popisují jako změnu pH (okyselení je získáno přidáním substrátu acetylcholinu, respektive butyrylcholinu, což způsobí uvolnění octové kyseliny a dojde ke snížení pH), nebo amperometrický princip, kdy se jako substrát používá acetylthiocholin, který je po uvolnění oxidován na dithiol při vloženém potenciálu okolo 400 mV proti argentochloridové elektrodě. Napětí lze dále ovlivňovat použitím modifikujících látek. Amperometrické biosenzory lze použít například ke stanovení nervových paralytických látek ve vzduchu. Biosenzory mohou být založeny i na jiných enzymech než cholinesterasy. Lze využít například enzymy fosfotriesterasy, které jsou schopny hydrolyzovat organofosfáty. Jejich výhodou je jiný princip - sledování koncentrace analytu. V biosenzorech s cholinesterasami v prostředí s organofosfáty dochází k inhibici, zatímco fosfotriesterasy organofosfát štěpí a nemusí dojít k ovlivnění životnosti biosenzoru. Mezi analýzou za použití fosfotriesteras a cholinesteras je rozdíl.

Při štěpení fosfotrieterasou změní nízká koncentrace organofosfátů pH jen málo, proto při jejím použití je třeba dávkovat velké množství málo koncentrovaného vzorku. Při použití cholinesterasy dojde k zesílení signálu a k inhibici není potřeba mnoho molekul organofosfátů [33].

1.4.2. Detekce zpuchýřujících látek

V tomto případě je možností méně než pro detekci nervově paralytických látek. Pro detekci sirného yperitu lze rovněž použít průkazníkový papírek PP-3 s rozpuštěním DyeRed E barviva. Lze použít také složitější průkaz s trubičkami (pro zpuchýřující látky jsou trubičky se žlutými pruhy). Principem detekce je reakce yperitu s ethylderivátem Michlerova ketonu. I pro zpuchýřující látky se stále více používají a vyvíjí biosenzory. Jejich výhodou je selektivita, kontinuálnost a finanční nenáročnost provozu [33].

Petetin a kol. použili senzor SnO_2 pro detekci simulantu yperitu- thiodiglykolu, avšak ukázalo se, že nebyl vhodný pro detekci teplotně nestabilních sloučenin, mezi něž patří i zkoumaný thiodiglykol, který se za vysokých teplot (do 600°C) rozpadá na další složky, a tím vyvolává neurčité odezvy senzoru. Loui a kol. použili jako senzor pro detekci plynů soubor piezorezistivních mikroramének. Tento soubor byl složen z polymerů alkenů, které byly nanesené na jednu stranu mikroraménka. Plyn difundoval do polymeru, ten nabobtnal a změnil povrchové napětí, tím se prohlo mikroraménko a výchylka vytvořila změnu v piezorezistanci. Detekce byla s velmi nízkou selektivitou. Dalším pokusem byl optický biosenzor od Sanderse a kol. Tento senzor využíval fotosyntézující Chlorellu a Nostoc a zkoumal odezvu tohoto fotosystému na přítomnost yperitu. Tento biosenzor nebyl selektivní a dostatečně citlivý. Vyšší selektivitu zajišťují biorekogniční elementy, kterých není příliš velký výběr. Tyto elementy reagují přímo s analytem. Lieske a kol. připravili protilátky vůči sirnému yperitu z kyseliny chlorethylbenzoové a hemocyaninu. Yperit se navázal, ale produkt hydrolýzy - thiodiglykol nereagoval. Boopathi a kol. připravili nanoporézní polymery schopné rozpoznat a navázat yperit. Skládal a kol. připravili poly- a monoklonální protilátky proti yperitu. Monoklonální protilátky jsou vytvořeny z populace jedné plazmatické buňky, polyklonální z více typů. Jako monoklonální protilátky byly použity bílkoviny hovězího albuminu a tyroglobulinu a byly testovány vůči vysoké koncentraci yperitu. Biosenzor dosáhl krátké doby odezvy a vysoké selektivity. Tento objev umožňuje novou možnost vývoje biosenzorů [33].

1.5. Jíly

Guggenheim a Martin v roce 1995 definovali jíl jako *směsný přírodní materiál, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody, primárně složený z jemně zrnitých minerálů a ztvrdne při vysušení nebo vypálení*. Součástí jílu jsou jílové minerály. Jílové minerály jsou téměř všudypřítomné v přírodě, tvoří součást půd, sedimentárních hornin a dalších. Za jílový minerál se považují takové, které mají částice menší než 2 mikrometry. Nejvýznamnějšími zástupci jílových minerálů jsou fylosilikáty, ale patří zde také minerály skupiny alofanu, některé hydroxidy, oxo-hydroxidy a oxidy, které udávají jílu jejich plasticitu, a které se vytvrzují po jejich vysušení nebo vypálení [35-37]. Modifikované jílové minerály jsou známy především proto, že mají schopnost adsorbovat přírodní a antropogenní toxické sloučeniny. Nejvýznamnějšími zástupci jsou montmorillonit a vermikulit, oba patřící do skupiny 2:1 fylosilikátů. Mají záporný náboj na vrstvě, což je kompenzováno přítomností anorganických kationtů v mezivrstvi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). V přírodní formě jsou hydrofilní, ale po jednoduché iontové výměně anorganickými kationty se stanou hydrofobními a jsou schopny reagovat s organickými látkami [38].

Fylosilikáty jsou vrstevnaté silikáty, jejichž vrstvy jsou tvořené polyedry, které tvoří jejich strukturu. Jedná se o tetraedry (centrálním atomem je většinou křemík) a oktaedry (centrálním atomem je nejčastěji hliník). Síť tetraedrů jsou propojeny se sítěmi oktaedrů a vytvářejí vrstvy. Může docházet buď ke spojení dvou tetraedrických sítí, nebo ke spojení tetraedrické a oktaedrické sítě. Mezi dvěma vrstvami je prostor mezivrstvi, kde je mezivrstevní materiál, který může být tvořen ionty, atomy nebo jejich hydratovanými formami. Mají schopnost přijímat velké organické molekuly, polymery nebo komplexní ionty do své struktury, tím dochází ke změně fyzikálně chemických vlastností [36,37].

1.6. Vermikulit

Má obecný chemický vzorec $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)^{\text{IV}}(\text{Mg}_{3-y}\text{M}_y^{3+})^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (x-y)/2 \text{ Mg}^{2+}$, kde v první závorce jsou kationty tetraedrické vrstvy, ve druhé kationty oktaedrické vrstvy a ve třetí jsou kationty mezivrstvi. V přírodě se často vyskytuje ve formě šupinkových agregátů. Jeho struktura je tvořena 2:1 vrstvami, mezi nimiž je dvojité vrstvy molekul vody. Při zahřání se voda mění na páru a vermikulit zvětšuje svůj objem. Jednotlivé šupinky se mění v červovité útvary, které mají výborné zvukové a tepelné izolační vlastnosti. Vermikulit má hnědou, žlutohnědou až zlatožlutou barvu [36,37].

Plachá a kol. [38] dokázala, že monoionní a modifikované jílové minerály mají dobré bariérové vlastnosti proti propustnosti yperitu a mohou tak najít uplatnění jako plniva polymerních materiálů, které by bylo možné použít pro přípravu filtrů a ochranného oblečení. Byly testovány monoionní a modifikované vermikulity a montmorillonity (NaVMT/MMT, HDP/HDTMA-VMT/MMT). Nejlepší bariérové vlastnosti prokazovala monoionní forma montmorillonitu, nejslabší bariérové vlastnosti jevil monoionní vermikulit. Organicky modifikované jílové minerály mají dobré bariérové vlastnosti a antibakteriální účinky, čehož je možné využít v případě neznámé kontaminace, kde se neočekává disperze chemických činitelů. Na základě této skutečnosti by bylo možno vytvořit ochranné oděvy, které by bránily pronikání chemikálií do těla a chemická látka by zůstala zadržena na povrchu oděvu [38].

K odmořování zpuchýřujících BCHL se používá aktivní uhlí, hrnčířská hlínka a bentonit [39].

2. PRAKTICKÁ ČÁST

Experimentální práce byla provedena v laboratořích Centra nanotechnologií (VŠB-TU Ostrava). Bakalářská práce byla prováděna ve spolupráci se Státním ústavem pro jadernou, biologickou a chemickou obranu v Brně

2.1. Použité přístroje a materiály

2.1.1. Použité materiály a chemikálie

- Vermikulit (Palabora, Jižní Afrika)
- Roztok NaCl, ($c=1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
- HDP (hexadecylpyridium bromid), čistota $\geq 99\%$, Sigma Aldrich
- HDTMA (hexadecyltrimethylamonium bromid), čistota 98% , Sigma Aldrich
- TMA (tetramethylamonium chlorid), čistota $\geq 98\%$, Sigma Aldrich
- TBA (tetrabutylamonium bromid), čistota $\geq 99\%$, Sigma Aldrich
- BTMA (benzyltrimethylamonium chlorid), čistota 97% , Sigma Aldrich
- Demineralizovaná voda
- Roztok AgNO_3 ($c=0,05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
- DEEP (diethyl-ethylfosfonát)
- DMMP (dimethyl-methylfosfonát)
- Thiodiglykol
- 1,6-dichlorhexan
- Pentylacetát

2.1.2. Použité přístroje

- Analytická váha Tecator 6110 BALANCE
- Laboratorní sušárna WSU 200
- Laboratorní odstředivka Centrifuge ROTINA 420
- Laboratorní vařič PRAZITHERM HG
- Exsikátor
- Analyzátor obsahu fázového uhlíku LECO RC612
- Laboratorní vibrační mlýn
- XRD- rentgenový difraktometr Rigaku Ultima IV
- FTIR Nicolet 6700 FT-IR (ATR metoda s diamantovým krystalem, spektrální rozlišení $0,4\text{ cm}^{-1}$)
- Laboratorní a odměrné sklo (kádinky, Petriho misky, injekční stříkačka)

2.2. Postup přípravy organicky modifikovaného vermikulitu

2.2.1. Příprava monoionní formy

Na přípravu sodné formy vermikulitu (Na-Vermikulit) bylo použito 1000 g přírodního vermikulitu (Palabora, Jižní Afrika), který byl pomlet a prosítován sítem na velikost částic pod 40 μm . 5 litrů demineralizované vody bylo ohřáto, smícháno s 292,2 g chloridu sodného (NaCl), po rozpuštění bylo přidáno 1000 g přírodního vermikulitu. Za stálého míchání byla směs zahřívána na 70 °C po dobu 2 hodin, čímž došlo k nahrazení původních kationtů v mezivrstvi za kationty sodíku. Poté následovala sedimentace a slití roztoku nad usazeninou. Tento krok byl zopakován a následovalo promývání demineralizovanou vodou do odstranění chloridových iontů, jejichž přítomnost byla ověřována roztokem AgNO_3 . Přítomnost chloridů se projevila vznikem bělavé sraženiny. Nakonec probíhalo sušení a mletí.

2.2.2. Příprava organicky modifikovaného vermikulitu

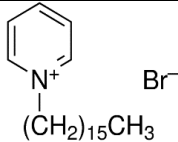
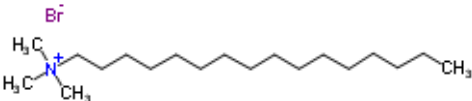
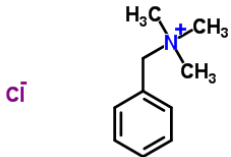
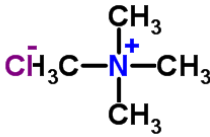
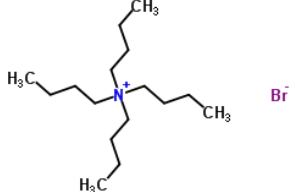
Na přípravu organicky modifikovaného vermikulitu byly použity organické soli (bromidy nebo chloridy) hexadecylpyridium (HDP), hexadecyltrimethylamonium (HDTMA), benzyltrimethylamonium (BTMA), tetramethylamonium (TMA), tetrabutylamonium (TBA). Byly připraveny 50 % HDP a HDTMA vermikulity a 100 % BTMA, TMA a TBA. 50% CEC znamená, že došlo k výměně pouze poloviny kationtů, v případě 100% se předpokládá, že dojde k výměně všech kationtů. Teoretická hodnota se ovšem lišila od skutečné (viz. Tabulka 4). Vermikulit byl následně interkalován organickými kationty z roztoku dané amoniové soli. Interkalace byla provedena smícháním roztoku amoniové soli s Na-vermikulitem. Směs byla po dobu 2 hodin za stálého míchání zahřívána na 70 °C, poté následovalo opět přefiltrování a několikanásobné promytí demineralizovanou vodou pro odstranění chloridových, případně bromidových solí. Identifikace bromidových a chloridových iontů byla opět pomocí roztoku AgNO_3 . Tento modifikovaný vermikulit byl za laboratorní teploty vysušen a pomlet, případně ještě rozetřen ve třetí misce.

V Tabulce 4 jsou uvedeny použité surfaktanty a kationtová výměna vzniklého vermikulitu. V Tabulce 5 jsou zobrazeny vzorce použitých surfaktantů. V případě TBA vermikulitu byla skutečná kationtová výměnná kapacita pouze 9%, a to pravděpodobně z důvodu, že TBA je stéricky objemná molekula vůči mezivrstevní vzdálenosti vermikulitu a obtížně proniká dovnitř.

Tabulka 4: Použité surfaktanty

Celý název použité soli	Zkratka	Název vzniklého produktu	Kationová výměnná kapacita CEC [%]	
			Teoretická	Skutečná
Hexadecylpyridium bromid	HDP	HDP Vermikulit (HDP-VMT)	50%	42%
Hexadecyltrimethylamonium bromid	HDTMA	HDTMA Vermikulit (HDTMA-VMT)	50%	47%
Benzyltrimethylamonium chlorid	BTMA	BTMA Vermikulit (BTMA-VMT)	100%	18%
Tetramethylamonium chlorid	TMA	TMA Vermikulit (TMA-VMT)	100%	45%
Tetrabutylamonium bromid	TBA	TBA Vermikulit (TBA-VMT)	100%	9%

Tabulka 5: Vzorce použitých surfaktantů

Celý název použité soli	Vzorec
Hexadecylpyridium bromid	 <p>Obrázek 5: Hexadecylpyridium bromid</p>
Hexadecyltrimethylamonium bromid	 <p>Obrázek 6: Hexadecyltrimethylamonium bromid</p>
Benzyltrimethylamonium chlorid	 <p>Obrázek 7: Benzyltrimethylamonium chlorid</p>
Tetramethylamonium chlorid	 <p>Obrázek 8: Tetramethylamonium chlorid</p>
Tetrabutylamonium bromid	 <p>Obrázek 9: Tetrabutylamonium bromid</p>

2.3. Metodika statické sorpce par v uzavřeném prostoru

Vzorky připravených organicky modifikovaných vermikulitů byly umístěny do předem zvážených Petriho misek, poté znovu zváženy. Obě hodnoty byly zaznamenány a takto připravené vzorky byly vloženy do exsikátoru, kde byla současně umístěna Petriho miska obsahující kapalnou fázi daného simulantu v množství dostatečně zajišťujícím nasycení vzduchu v exsikátoru párami tohoto simulantu. Exsikátor byl uzavřen a v pravidelných časových intervalech byly vzorky znovu zváženy a zaznamenán váhový rozdíl. Adsorpce byla považována za ukončenou poté, kdy byl zjištěný hmotnostní rozdíl mezi jednotlivými váženími zanedbatelný. Takto byly provedeny adsorpce pro všechny uvedené simulanty BCHL - thiodiglykol, dimethyl-methylfosfonát, diethyl-ethylfosfonát, 1,6-dichlorhexan a pentylacetát.

2.4. Charakterizace organicky modifikovaných vermikulitů před a po adsorpci

Postupem uvedeným v kapitole 2.2.2. byly připraveny modifikované vermikulity-HDP vermikulit, HDTMA vermikulit, BTMA vermikulit, TMA vermikulit, TBA vermikulit. Charakterizace modifikovaných vermikulitů byly provedeny pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku, rentgenové difrakční analýzy (XRD) a infračervené spektrometrie (FTIR). Tyto charakterizace prokázaly, že došlo k interkalaci organických kationtů do mezivrstevních prostor vermikulitů.

2.5. Dynamická sorpce ve spolupráci se SÚJCHBO

Ve spolupráci se Státním ústavem pro jadernou, chemickou a biologickou ochranu v Brně byly sledovány sorpce simulantů na organicky modifikovaných vermikulitech metodou dynamické sorpce. Na základě výsledku analýz XRD, FTIR a analýzy obsahu fázového uhlíku a vypočtených množství adsorbované látky z adsorpce v exsikátoru bylo zjištěno, že látka thiodiglykol se neadsorbovala a tudíž tímto způsobem sledována nebyla. Prvním krokem při tomto typu testu bylo začlenění jednotlivých organicky modifikovaných forem vermikulitu do netkané textilie. Takto připravená matrice obsahující jednotlivé druhy vermikulitu byla poté vložena do aparatury, kde byla následně vystavena proudu par simulantu BCHL z její vrchní strany a bylo provedeno měření doby průniku par simulantů BCHL skrze matici metodou plynové chromatografie s plamenově

ionizační detekcí. Do matrice tvořené netkanou textilií byly začleněny postupně tři různé navážky (5 g, 10 g, 20 g) jednotlivých organicky modifikovaných vermikulitů.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Charakterizace vermikulitů

3.1.1. Charakterizace vermikulitů na základě analýzy fázového uhlíku

Na obrázku č. 10 je porovnání analýz obsahu fázového uhlíku u přírodního vermikulitu, zobrazeného křivkou (a) a interkalovaných vermikulitů zobrazených vždy pomocí křivky (b). Zjištěný obsah uhlíku u přírodního vermikulitu byl 0,57 %. U TMA vermikulitu vzrostl obsah uhlíku na 1,92 %, což naznačuje, že došlo k interkalaci kationtů TMA do mezivrstevného prostoru. V případě TBA vermikulitu došlo k nárůstu na 1,47 %, u BTMA vermikulitu došlo k nárůstu na 1,86 %. U TBA vermikulitu nedošlo ke 100 % výměně kationtů, jak již bylo řečeno, pravděpodobně ze sterických důvodů. Tyto látky mají sice kratší uhlíkaté řetězce, přesto se hůře interkalují a nedochází ke 100 % výměně kationtů. U HDP vermikulitu vzrostl obsah uhlíku na 9,5 %. U HDTMA vermikulitu došlo k interkalaci s 11,5 % nárůstem obsahu uhlíku.

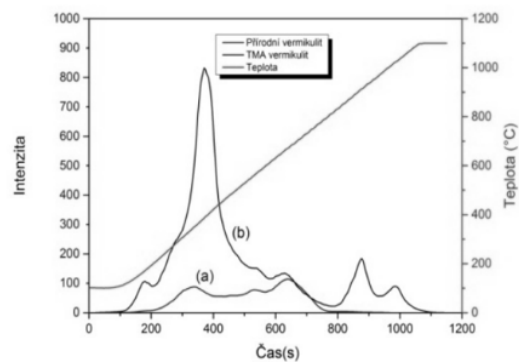
3.1.2. Charakterizace vermikulitů pomocí FTIR analýzy

Na obrázku č. 11 jsou zobrazeny charakterizace vermikulitů před a po modifikaci. Na křivce (a) je vždy zobrazen přírodní Na vermikulit, na křivce (b) je modifikovaný vermikulit.

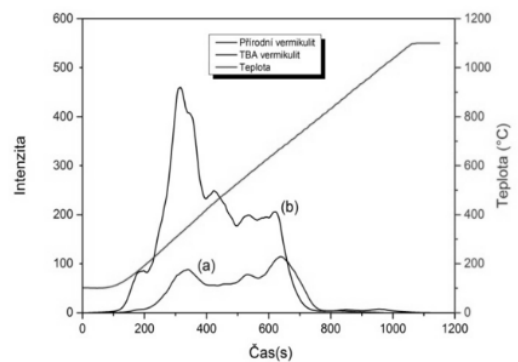
3.1.3. Charakterizace vermikulitů pomocí rentgenové difrakční analýzy

Na obrázku č. 12 jsou zobrazeny záznamy porovnání přírodního vermikulitu, křivka (a) a modifikovaných vermikulitů, křivka (b), pomocí RTG difrakce. Píky vyjadřující mezirovinnou vzdálenost $d_{001}=1,43$ nm a $d_{001}=1,18$ nm charakterizují přírodní vermikulit. U TMA vermikulitu se objevil nový difrakční pík s mezirovinnou vzdáleností $d_{001}=2,72$ nm, který charakterizuje přítomnost TMA kationtů v mezivrstevu. U TBA vermikulitu je pozorován pík, jehož mezirovinná vzdálenost je $d_{001}=1,43$ nm, to značí, že téměř nedošlo k zvětšení mezivrstevného prostoru v souvislosti s přítomností TBA kationtů. Na křivce BTMA vermikulitu je nově identifikován pík s mezivrstevnou vzdáleností $d_{001}=2,61$ nm, u HDP vermikulitu došlo po interkalaci k oddálení jednotlivých vrstev a zvětšení mezivrstevní vzdálenosti na hodnotu $d_{001}=4,11$ nm, což značí přítomnost HDP kationtu v mezivrstevu, podobně jako u HDTMA vermikulitu, u kterého byl identifikován nový pík s mezivrstevní vzdáleností $d_{001}=4,32$ nm.

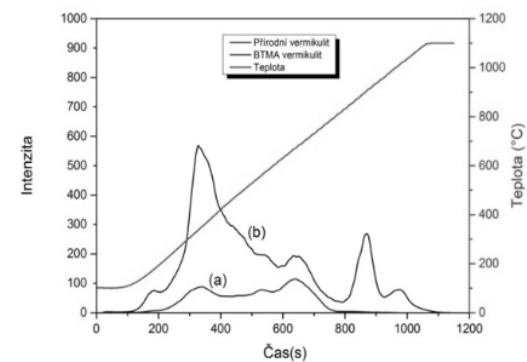
a) TMA-VMT



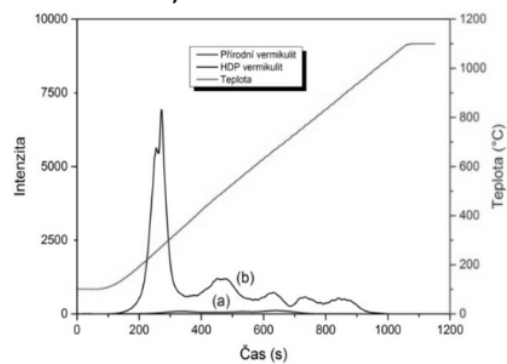
b) TBA-VMT



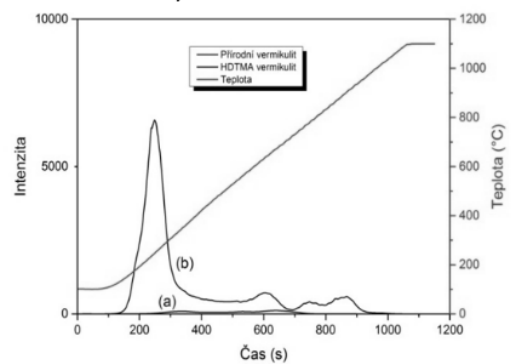
c) BTMA-VMT



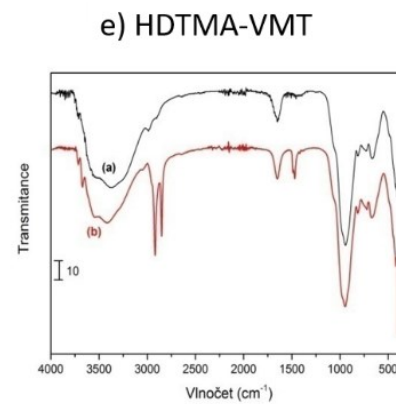
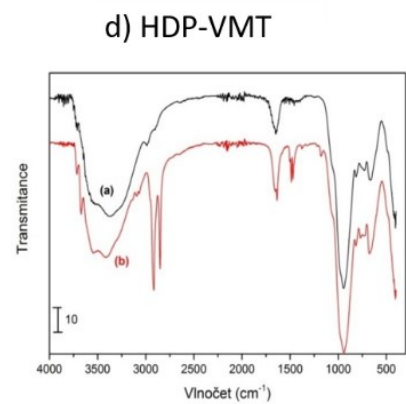
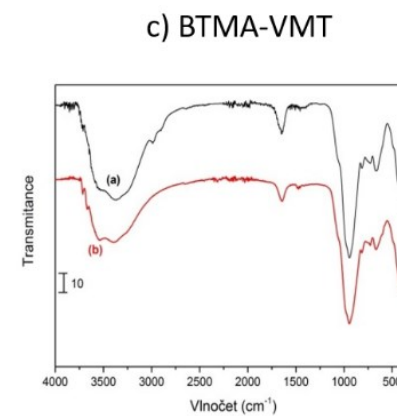
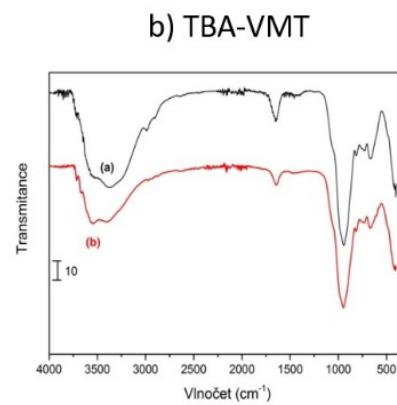
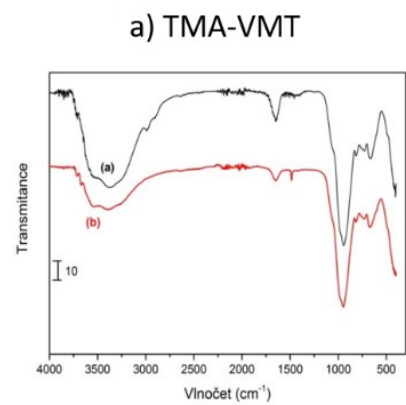
d) HDP-VMT



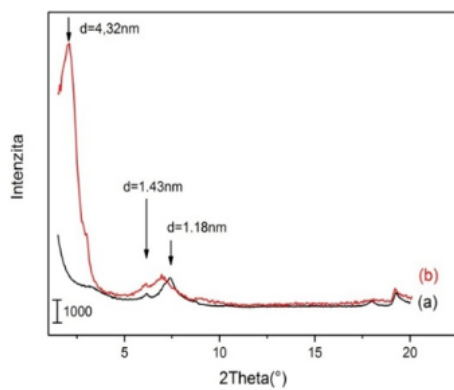
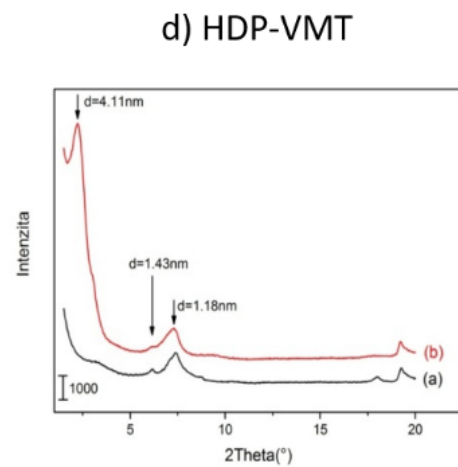
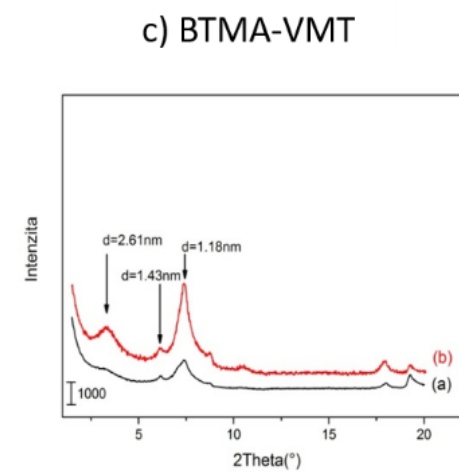
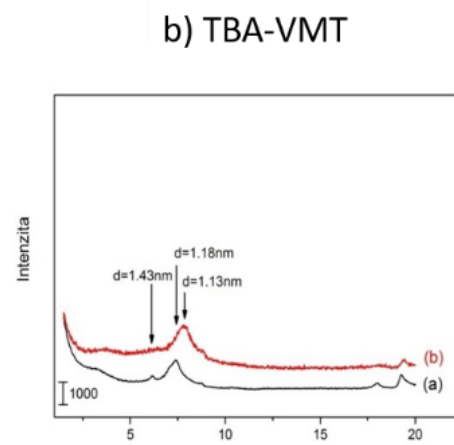
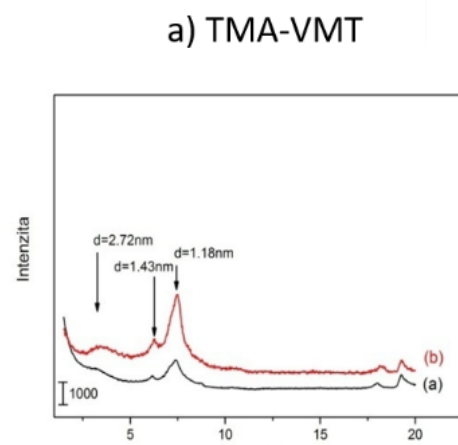
e) HDTMA-VMT



Obrázek 10: Porovnání vermikulitů před a po sorpci pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku



Obrázek 11: Porovnání vermikulitů před a po sorpci pomocí FTIR analýzy



Obrázek 12: Porovnání vermikulitů před a po sorpci pomocí RTG difrakce

3.2. Vypočtená adsorbovaná množství simulantů BCHL

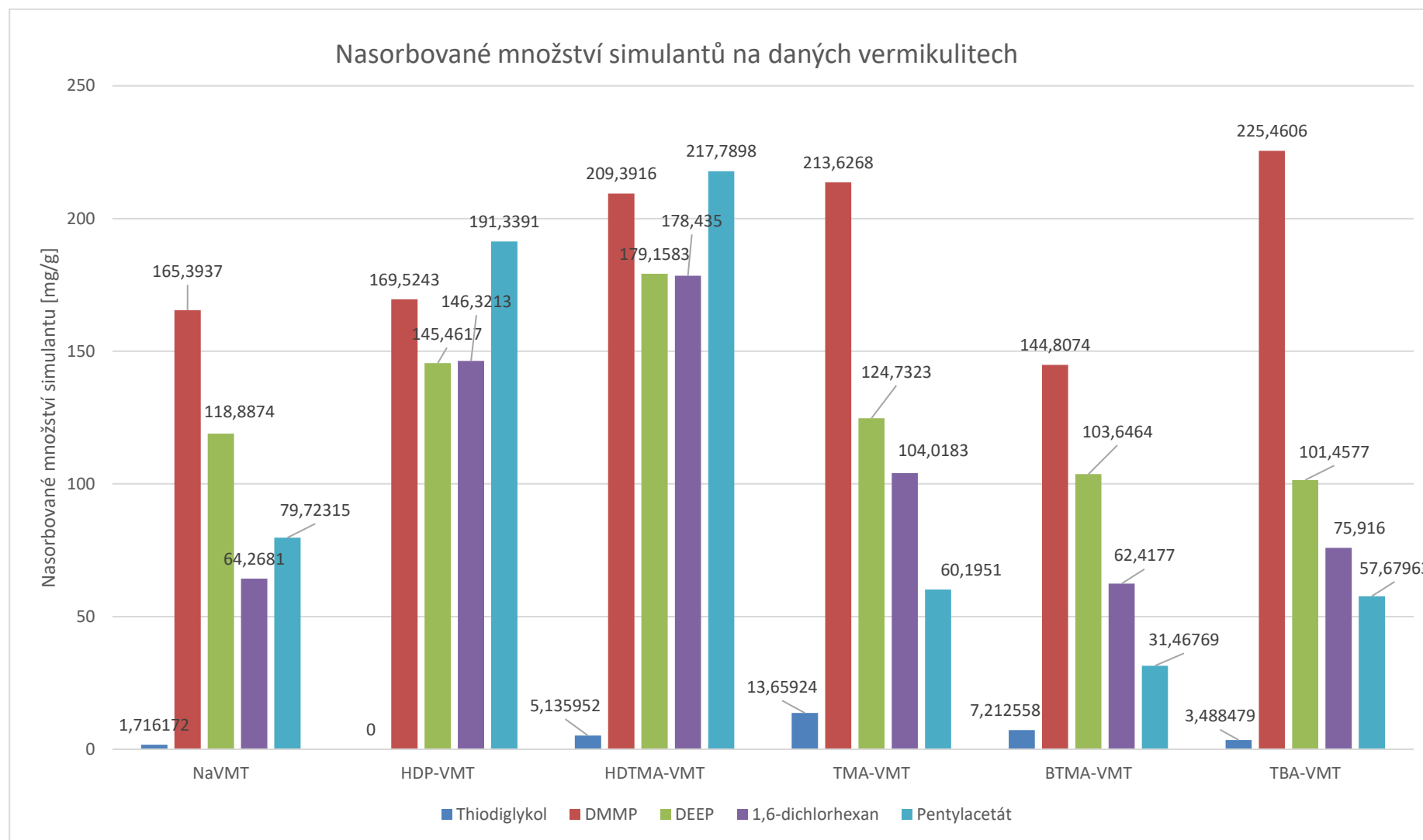
Z porovnání původní navážky modifikovaného vermikulitu a vyvážky vermikulitu s adsorbovaným simulantem bylo gravimetricky stanoveno množství adsorbovaného simulantu v mg na 1 g daného modifikovaného vermikulitu. Adsorpce thiodiglykolu a dimethyl-methylfosfonátu byla ukončena po 16 dnech, adsorpce diethyl-ethylfosfonátu po 19 dnech, 1,6-dichlorhexanu po 15 dnech a pentylacetátu po 14 dnech. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 6.

Tabulka 6: Adsorbované množství jednotlivých simulantů na modifikovaných vermikulitech

sorbent	thiodiglykol	DMMP	DEEP	DCH	PA
	[mg/g]				
NaVMT	1,7162	165,3937	118,8874	64,2681	79,7232
HDP-VMT	0	169,5243	145,4617	146,3210	191,3391
HDTMA-VMT	5,1360	209,3916	179,1583	178,435	217,7898
TMA-VMT	13,6592	213,6268	124,7323	104,018	60,1951
BTMA-VMT	7,2126	144,8074	103,6464	62,4177	31,4677
TBA-VMT	3,4885	225,4606	101,4577	75,9160	57,6796

Z Tabulky 6 je zřejmé, že sorpce thiodiglykolu nebyla v porovnání s ostatními simulanty příliš účinná. Nejúčinnějším sorbentem thiodiglykolu byl TMA vermikulit, který adsorboval 13,66 mg/g. U sorpce DMMP a DEEP všechny vermikulity adsorbovaly přes 100 mg simulantu na 1 g daného vermikulitu. Adsorpce DMMP byla nejúčinnější a jako nejlepší sorbent pro tuto látku se projevil TBA vermikulit, který adsorboval 225,46 mg/g. Nejlepším sorbentem pro DEEP, 1,6- dichlorhexan a pentylacetát je HDTMA vermikulit, který adsorboval 179,16 mg/g DEEP, 78,4 mg/g dichlorhexanu a 217,79 mg/g pentylacetátu.

V následujícím Grafu č. 1 je vykresleno porovnání množství simulantů, které bylo adsorbováno na jednotlivé modifikované vermikulity. Minimálně byl adsorbován thiodiglykol, nejlépe byl adsorbován DMMP.



Graf 1: Množství adsorbovaných simulantů na dané vermikulitě

3.3. Srovnání výsledků analýz organicky modifikovaných vermikulitů před a po adsorpci BCHL

V této části práce budou diskutovány výsledky analýz použitých sorpčních materiálů (organicky modifikovaných vermikulitů) před a po adsorpci par jednotlivých simulantů bojových chemických látek. Jako simulanty byly použity látky thiodiglykol, dimethyl-methylfosfonát, diethyl-ethylfosfonát, 1,6- dichlorohexan, pentylacetát.

3.3.1. Thiodiglykol

3.3.1.1. Charakterizace pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku

Na obrázku č. 13 je zobrazeno porovnání jednotlivých modifikovaných vermikulitů před sorpcí (černá křivka) a po sorpci thiodiglykolu (modrá křivka). Z charakterizací lze říci, že množství organického uhlíku se téměř nezměnilo, což značí, že sorpce nebyla účinná.

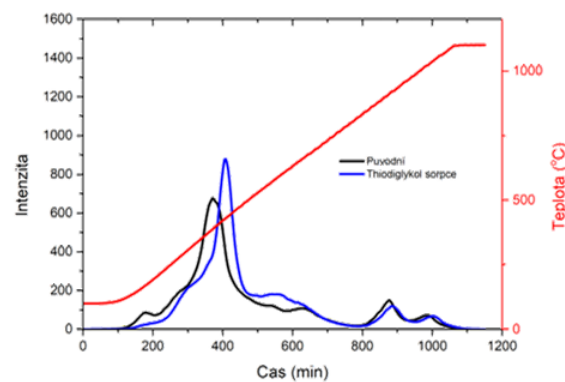
3.3.1.2. Charakterizace pomocí FTIR analýzy

Na obrázku č. 14 je porovnání pomocí FTIR analýzy. Pro čistý thiodiglykol jsou charakteristické výrazné píky v oblasti 3000 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} . Sorpce thiodiglykolu nebyla účinná, což potvrzuje i analýza FTIR.

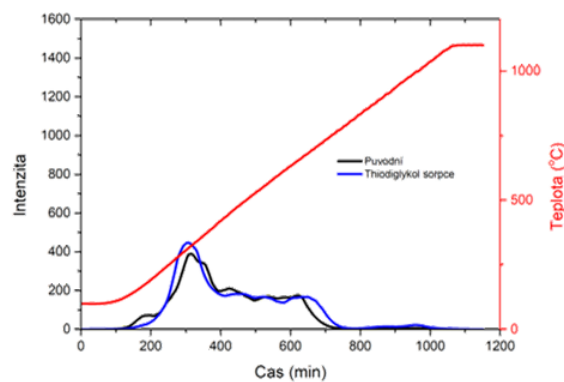
3.3.1.3. Charakterizace podle rentgenové difrakční analýzy

Na obrázku č.15 je srovnání modifikovaných vermikulitů před sorpcí (černá křivka) a po sorpci (červená křivka) thiodiglykolu. Tyto vzorky byly měřeny na jiném pracovišti než je Centrum nanotechnologií (HGF, VŠB-TUO) a nebyly měřeny při menším úhlu. Píky s mezirovinnou vzdáleností $d_{001}=1,43\text{ nm}$ a $d_{001}=1,18\text{ nm}$ charakterizují vermikulit. Přítomnost TMA iontů charakterizuje pík s mezirovinnou vzdáleností $2,72\text{ nm}$. Po sorpci thiodiglykolu nedošlo k pozorovatelným změnám. Na záznamu TBA vermikulitu byl po sorpci pozorován nový pík odpovídající mezirovinné vzdálenosti $d_{001}=1,46\text{ nm}$, což je přibližně shodné s mezirovinnou vzdáleností vermikulitu. Přítomnost BTMA iontů je charakterizována přítomností píku s mezirovinnou vzdáleností $d_{001}=2,61\text{ nm}$, a po sorpci organické látky lze očekávat zvýšení mezirovinné vzdálenosti odpovídající hodnotě vyšší než $d_{001}=3,47\text{ nm}$. HDP ionty jsou v případě HDP vermikulitu charakterizovány mezirovinnou vzdáleností $d_{001}=4,11\text{ nm}$, která se po sorpci thiodiglykolu nezměnila. V případě Na vermikulitu došlo ke snížení mezirovinné vzdálenosti na $d_{001}=1,1\text{ nm}$, zřejmě v důsledku snížení obsahu vody v mezivrstvích během experimentu.

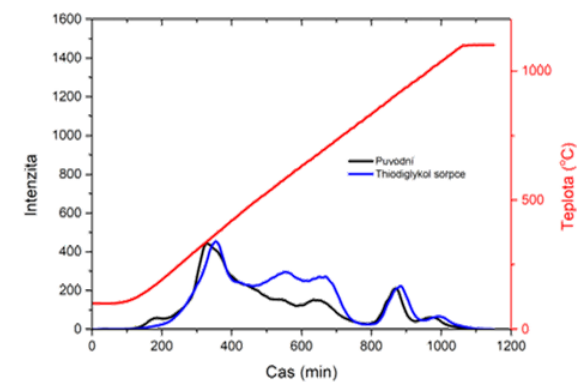
a) TMA-VMT



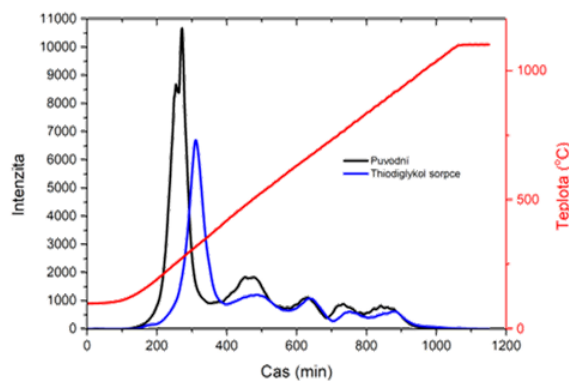
b) TBA-VMT



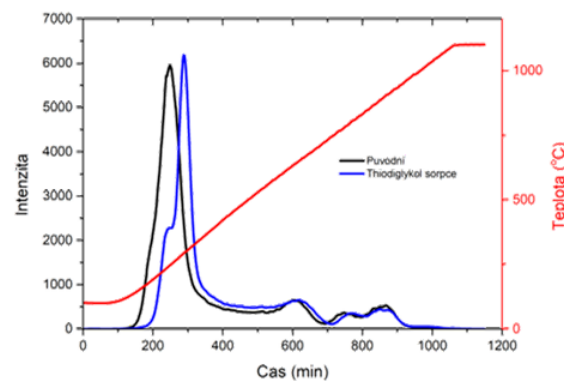
c) BTMA-VMT



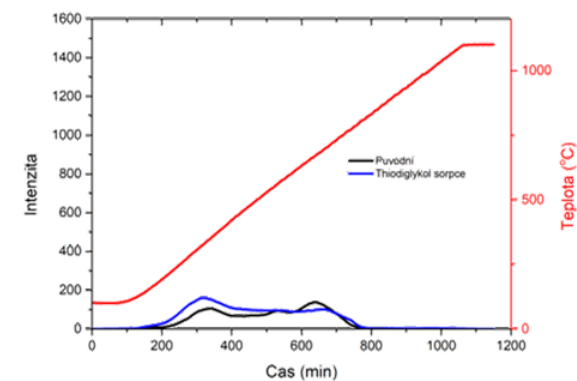
d) HDP-VMT



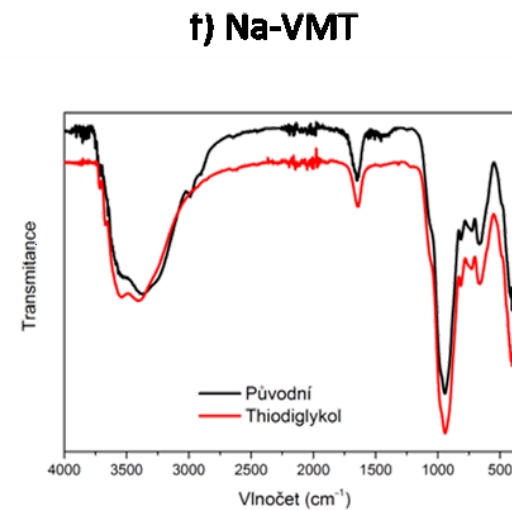
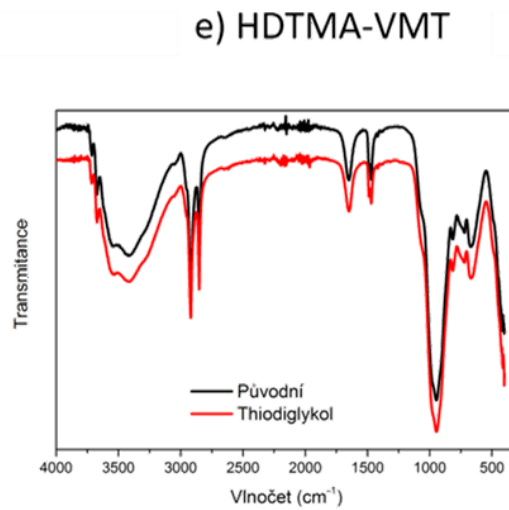
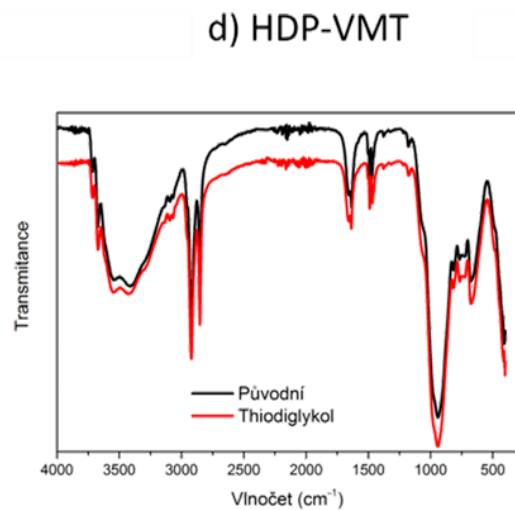
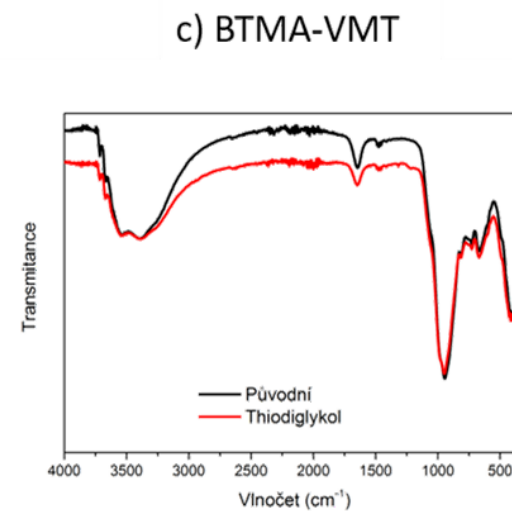
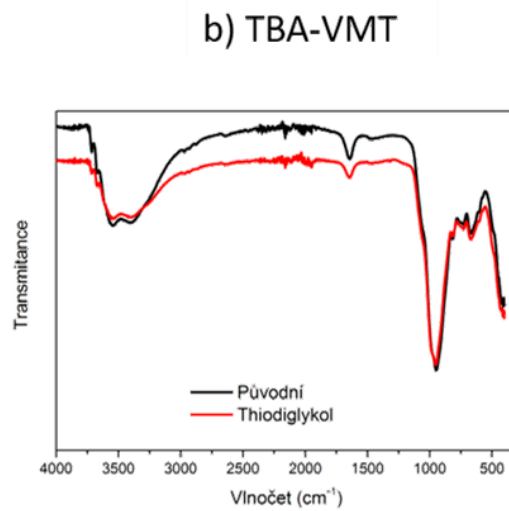
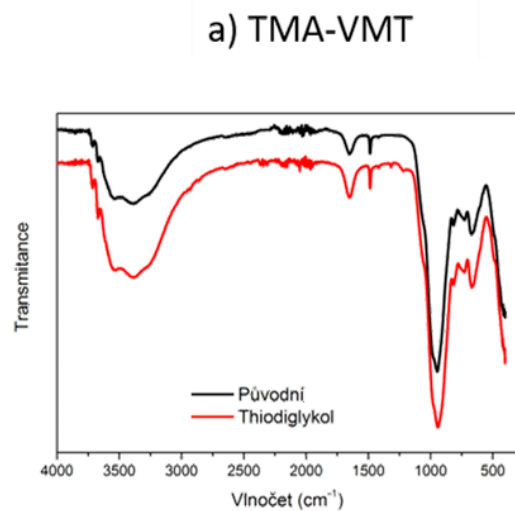
e) HDTMA-VMT



f) Na-VMT

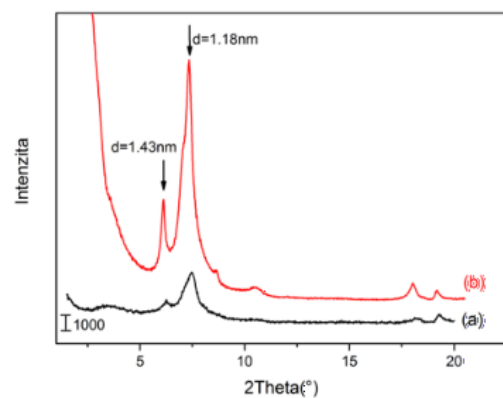


Obrázek 13: Charakterizace modifikovaných vermikulitů po sorpci thiodiglykolu pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku

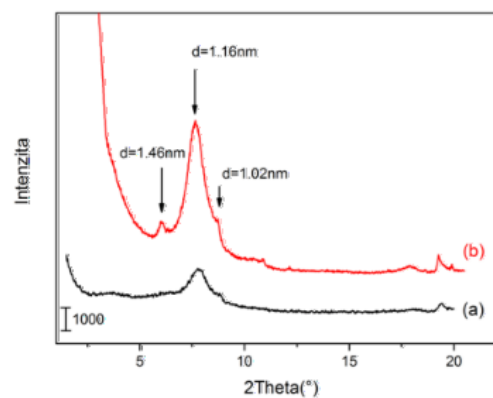


Obrázek 14: srovnání mofikovaných vermikulitů před a po sorpci thiodiglykolu metodou FTIR

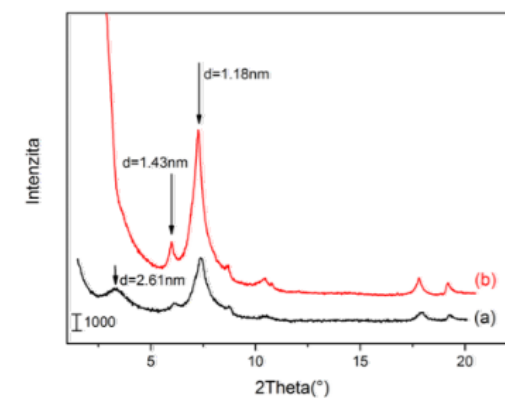
a) TMA-VMT



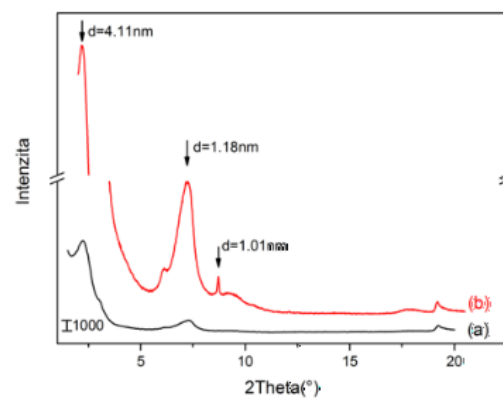
b) TBA-VMT



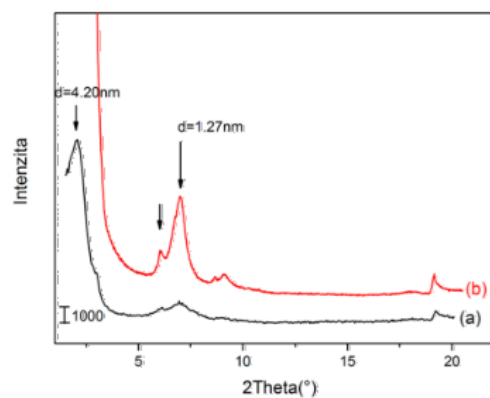
c) BTMA-VMT



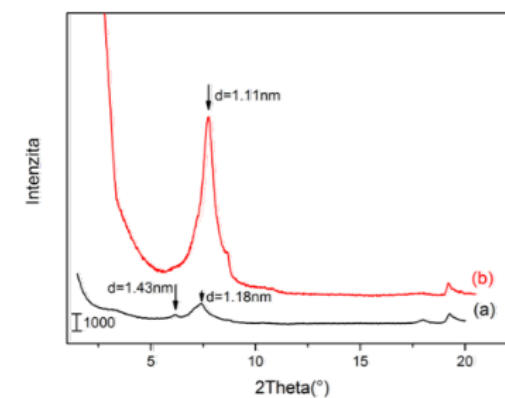
d) HDP-VMT



e) HDTMA-VMT



f) Na-VMT



Obrázek 15: Charakterizace modifikovaných vermikulitů před a po sorpci thiodiglykolu metodou XRD

3.3.2. Dimethyl-methylfosfonát

3.3.2.1. Charakterizace pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku

Z charakterizací vermikulitů před a po sorpci dimethyl-methylfosfonátu na obrázku č. 16 je zřejmé, že všechny vzorky adsorbovaly dimethyl-methylfosfonát, což je dáno zvětšením plochy píku na záznamech odpovídajících nárůstu obsahu uhlíku v modifikovaném vermikulitu. K největšímu nárůstu uhlíku o 2% došlo u HDP vermikulitu a BTMA vermikulitu, u ostatních došlo k nárůstu okolo 1,5% uhlíku.

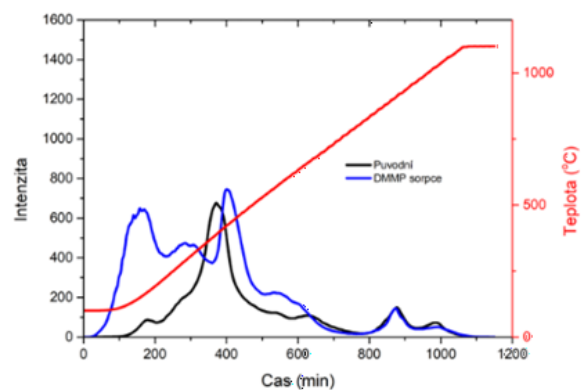
3.3.2.2. Charakterizace pomocí FTIR analýzy

Na obrázku č. 17 je srovnání pomocí FTIR analýzy. Pro DMMP jsou charakteristické absorpční pásy v oblasti 3000 cm^{-1} a v rozmezí $1500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Ze záznamů je patrné, že po sorpci se objevily na záznamu tyto pásy, což značí přítomnost DMMP.

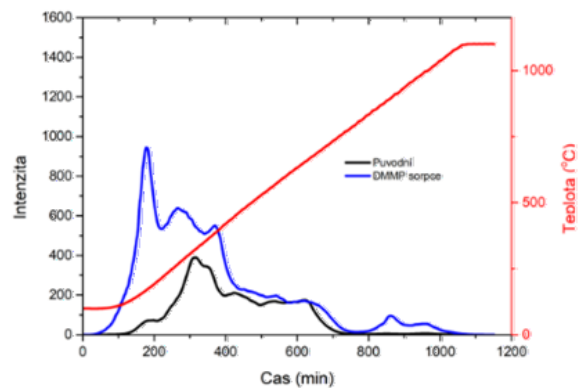
3.3.2.3. Charakterizace pomocí rentgenové difrakční analýzy

Na obrázku č. 18 jsou charakterizace modifikovaných vermikulitů před (černá křivka) a po (červená křivka) sorpci dimethyl-methylfosfonátu pomocí RTG difrakce. Série těchto analýz byla také měřena pracovištěm na HGF, VŠB-TUO, a proto nebyly detailně změřeny při menších difrakčních úhlech 2θ . U všech vzorků se dá očekávat, že po sorpci DMMP došlo ke zvětšení mezivrstevné vzdálenosti na hodnotu větší než $d_{001}=3,47\text{ nm}$.

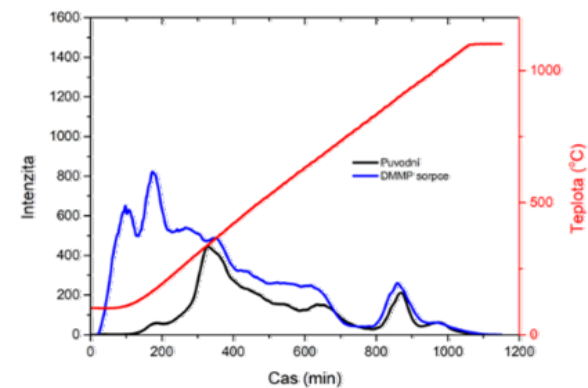
a) TMA-VMT



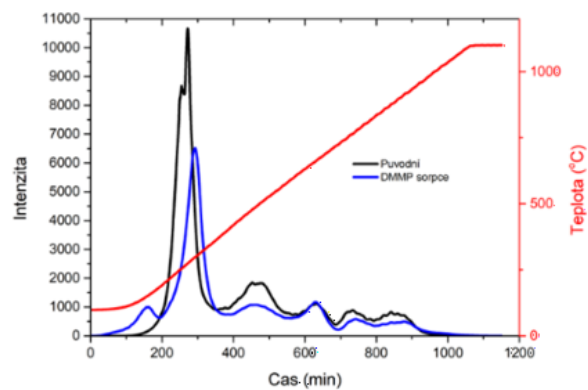
b) TBA-VMT



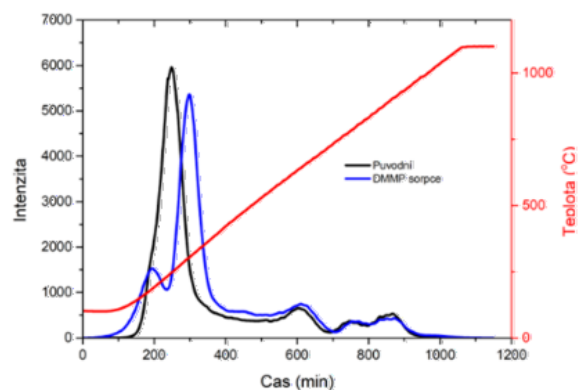
c) BTMA-VMT



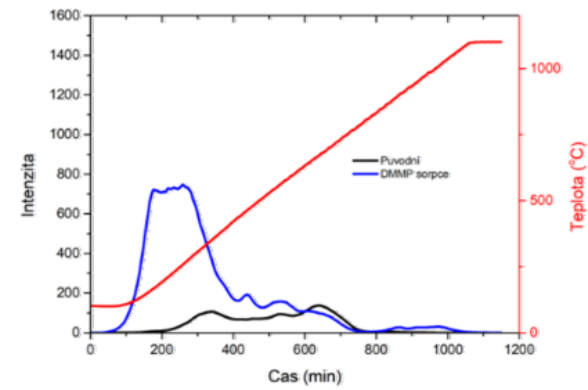
d) HDP-VMT



e) HDTMA-VMT

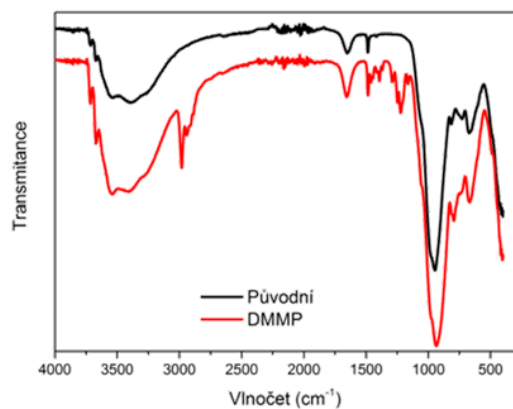


f) Na-VMT

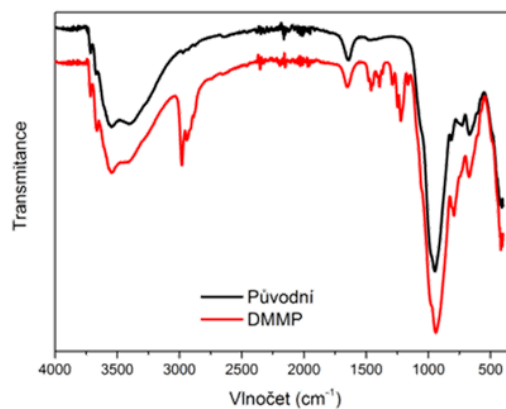


Obrázek 16: Charakterizace modifikovaných vermikulitů po sorpci DMMP pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku

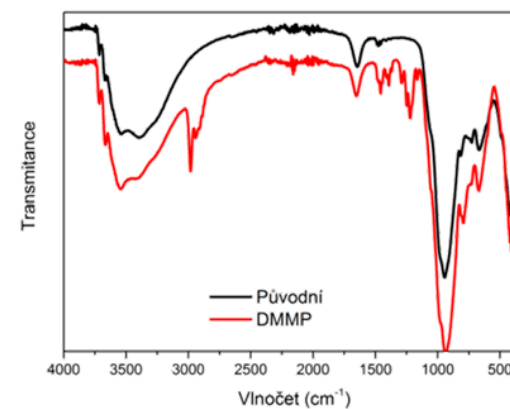
a) TMA-VMT



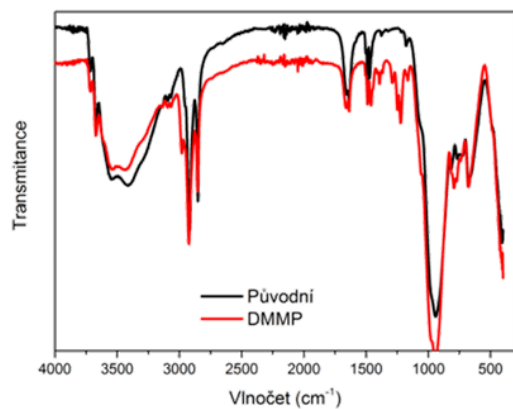
b) TBA-VMT



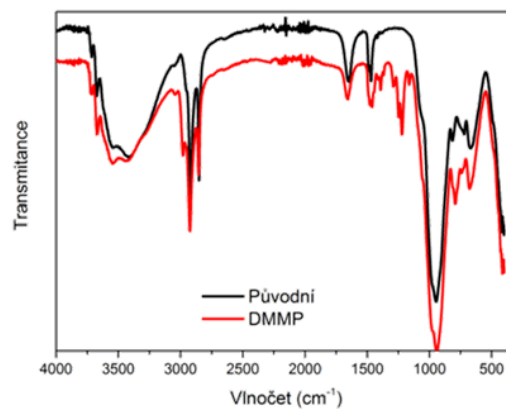
c) BTMA-VMT



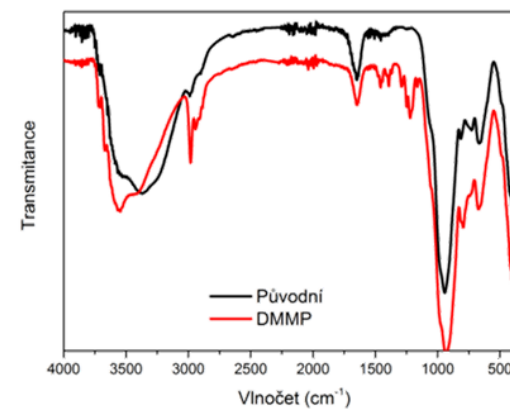
d) HDP-VMT



e) HDTMA-VMT

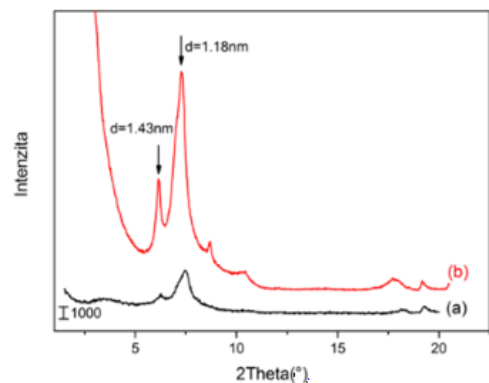


f) Na-VMT

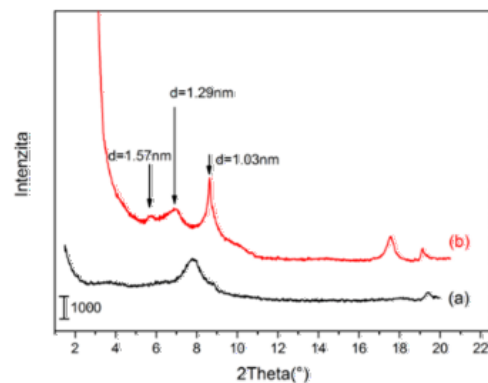


Obrázek 17: Srovnání modifikovaných vermikulitů před a po sorpci DMMP metodou FTIR

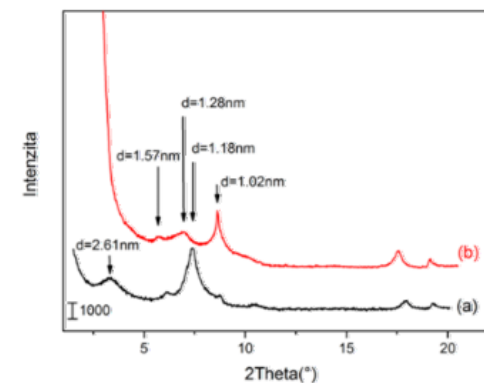
a) TMA-VMT



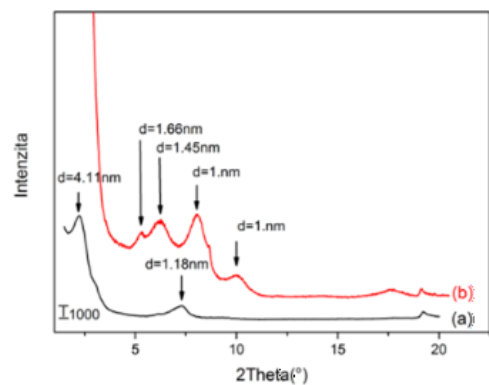
b) TBA-VMT



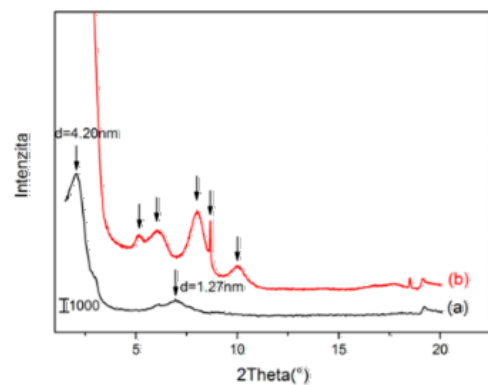
c) BTMA-VMT



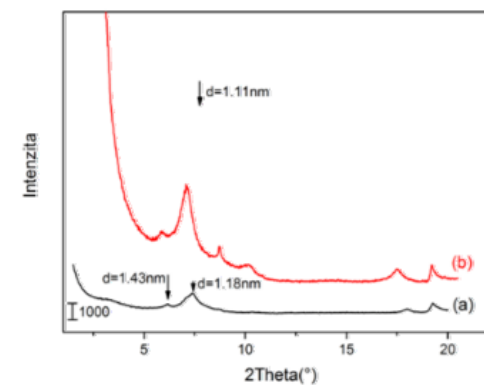
d) HDP-VMT



e) HDTMA-VMT



f) Na-VMT



Obrázek 18: Charakterizace modifikovaných vermikulitů po sorpci DEEP metodou XRD

3.3.3. Diethyl-ethylfosfonát

3.3.3.1. Charakterizace pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku

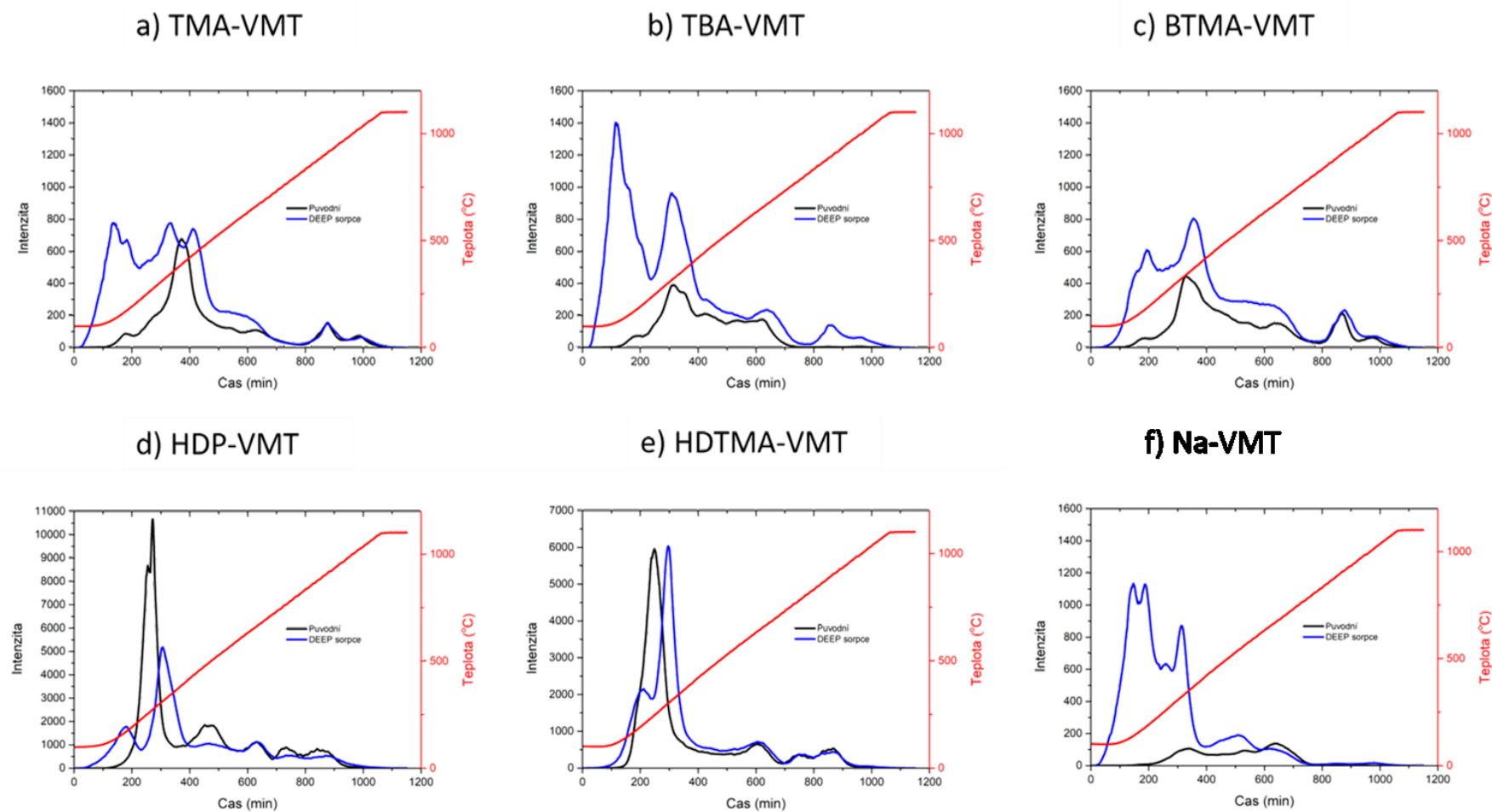
Na obrázku č. 19 je srovnání jednotlivých modifikovaných vermikulitů před a po sorpci DEEP pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku. Je zřejmé, že došlo k nárůstu obsahu uhlíku ve vzorcích modifikovaných vermikulitů projevujícím se zvětšením plochy píku charakterizujícího přítomnost DEEP. V případě TMA vermikulitu a Na vermikulitu došlo k nárůstu o 2 % množství uhlíku, v případě TBA vermikulitu došlo k nárůstu o 3 % a u HDTMA vermikulitu o necelé 4%. K největšímu nárůstu uhlíku došlo v případě HDP vermikulitu, kde došlo k nárůstu množství uhlíku o 5 %.

3.3.3.2. Charakterizace pomocí FTIR analýzy

Ze srovnání záznamů FTIR analýz po sorpci DEEP na obrázku č. 20 je vidět nárůst intenzit absorpčních pásů v oblasti $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ a v oblasti $1600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Tyto pásy jsou charakteristické pro DEEP, což značí, že sorpce byla účinná.

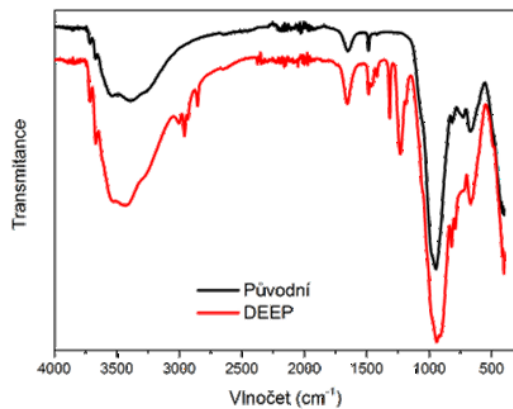
3.3.3.3. Charakterizace pomocí rentgenové difrakční analýzy

Ze záznamů získaných metodou RTG difrakce na obrázku č. 21 je vidět, že sorpce DEEP probíhala na modifikovaných vermikulitech různě. V případě TMA vermikulitu se mezirovinná vzdálenost nezměnila, zatímco u TBA vermikulitu došlo k jejímu zvětšení na základě změny $d_{001}=1,43\text{ nm}$ na $d_{001}=4,33\text{ nm}$, u BTMA vermikulitu došlo ke změně $d_{001}=2,61\text{ nm}$ na $d_{001}=3,04\text{ nm}$, u HDP vermikulitu se mezirovinná vzdálenost zvětšila z $d_{001}=4,11\text{ nm}$ na $d_{001}=4,41\text{ nm}$. U HDTMA vermikulitu došlo ke zmenšení mezirovinné vzdálenosti z $d_{001}=4,2\text{ nm}$ na $d_{001}=3,84\text{ nm}$. V případě Na vermikulitu došlo ke zmenšení mezirovinné vzdálenosti na $d_{001}=1,1\text{ nm}$. Čím více se mezirovinná vzdálenost zvětšila, tím více DEEP bylo adsorbováno.

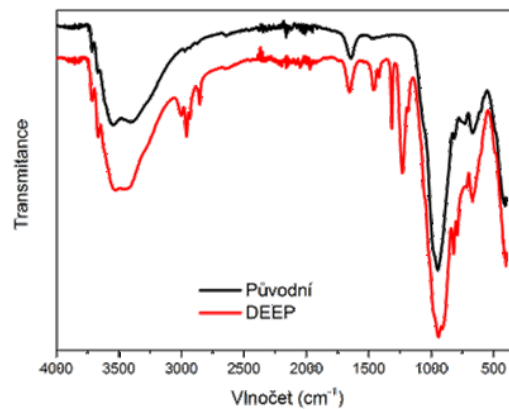


Obrázek 19: Charakterizace modifikovaných vermikulitů po sorpci DEEP pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku

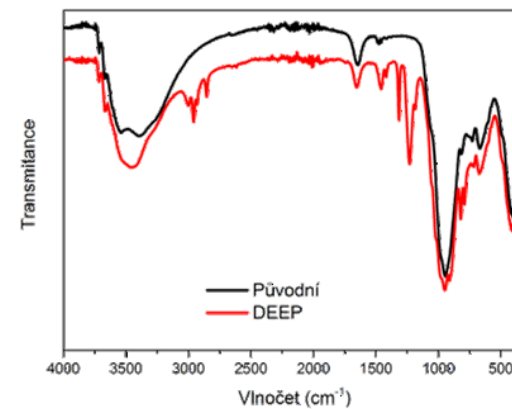
a) TMA-VMT



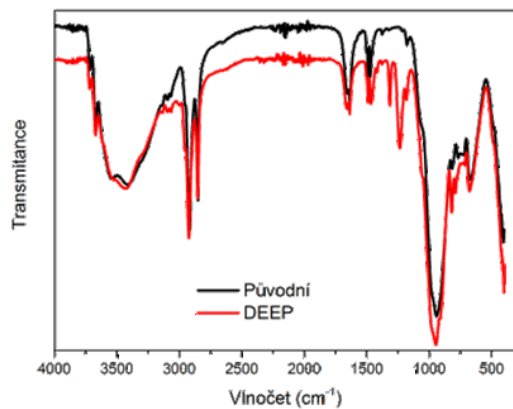
b) TBA-VMT



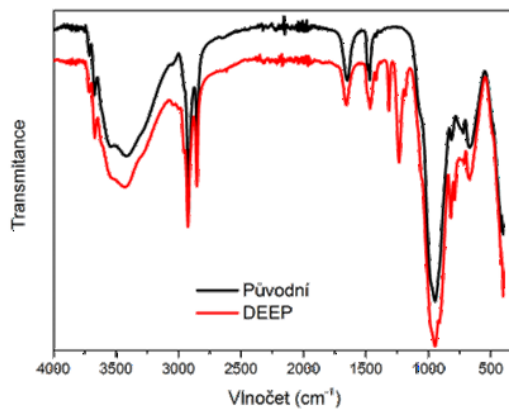
c) BTMA-VMT



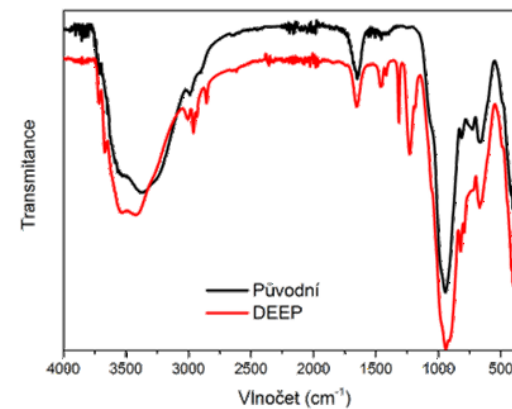
d) HDP-VMT



e) HDTMA-VMT

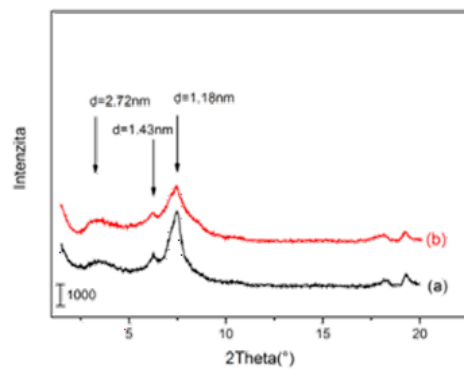


f) Na-VMT

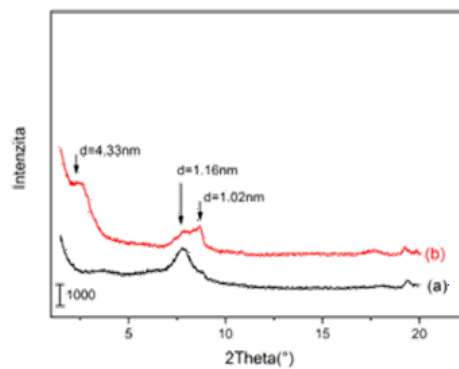


Obrázek 20: Srovnání modifikovaných vermikulitů před a po sorpci DEEP metodou FTIR

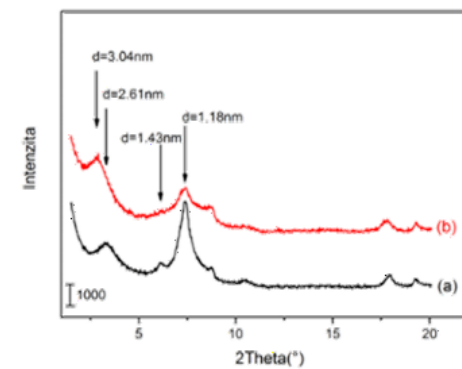
a) TMA-VMT



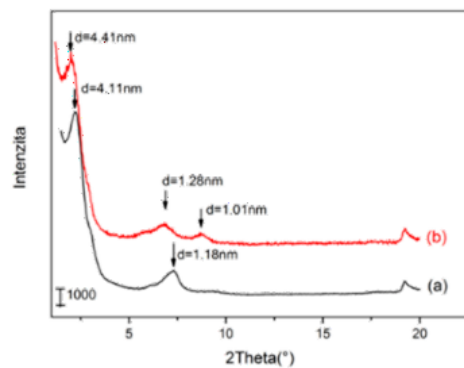
b) TBA-VMT



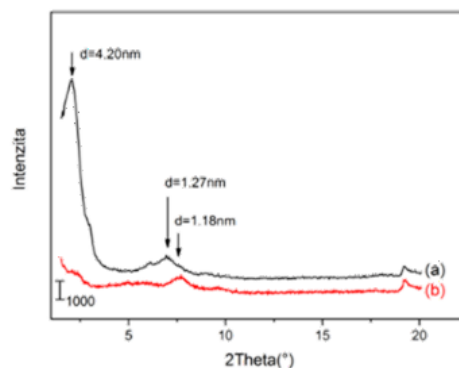
c) BTMA-VMT



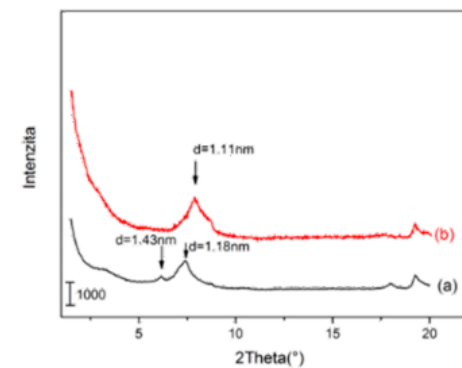
d) HDP-VMT



e) HDTMA-VMT



f) Na-VMT



Obrázek 21: Charakterizace modifikovaných vermikulitů po sorpci DEEP metodou XRD

3.3.4. 1,6-dichlorhexan

3.3.4.1. Charakterizace pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku

Na obrázku č. 22 je srovnání modifikovaných vermikulitů před a po sorpci 1,6-dichlorhexanu pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku. Je zřejmé, že došlo ke zvýšení plochy píku odpovídajícího obsahu uhlíku. Minimální nárůst uhlíku byl u BTMA vermikulitu, kde došlo k nárůstu o 0,1 % uhlíku. K nárůstu o 0,7 % došlo u Na vermikulitu a o 0,9 % u HDP vermikulitu, HDTMA vermikulitu a TBA vermikulitu. K největšímu nárůstu došlo u TMA vermikulitu, v tomto případě došlo k nárůstu uhlíku o 1,7 %.

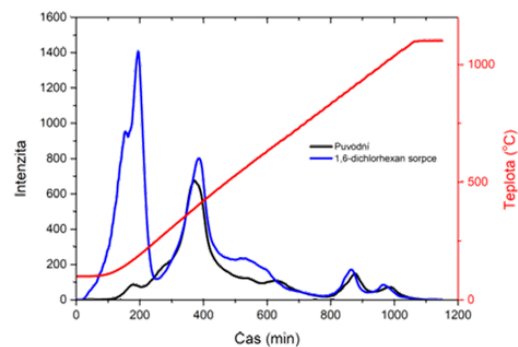
3.3.4.2. Charakterizace pomocí FTIR analýzy

Na obrázku č. 23 je srovnání pomocí analýzy FTIR. V oblasti okolo 1500 cm^{-1} se objevily nové absorpční pásy, další pásy se objevily v oblasti vlnočtu 3000 cm^{-1} . Z těchto charakteristik se dá říci, že nejlepším sorbentem pro 1,6-dichlorhexan je TMA vermikulit.

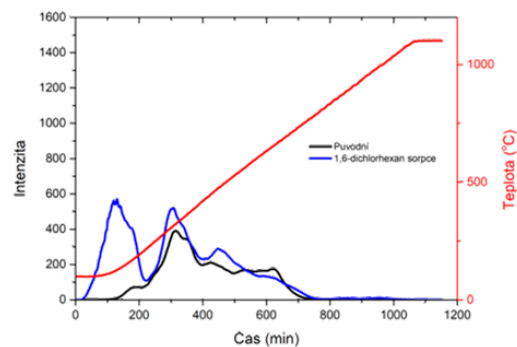
3.3.4.3. Charakterizace pomocí rentgenové difrakční analýzy

Na obrázku č.24 jsou zobrazeny charakterizace pomocí rentgenové difrakční analýzy. Mezirovinná vzdálenost se nezměnila u TMA vermikulitu, TBA vermikulitu a BTMA vermikulitu, u ostatních vzorků se mezirovinná vzdálenost zvětšila. V případě HDP vermikulitu došlo ke změně hodnot d_{001} z 4,11 nm na 4,2 nm, v případě HDTMA vermikulitu z 4,2 nm na 4,8 nm a v případě Na vermikulitu z 1,43 nm na 2,33 nm.

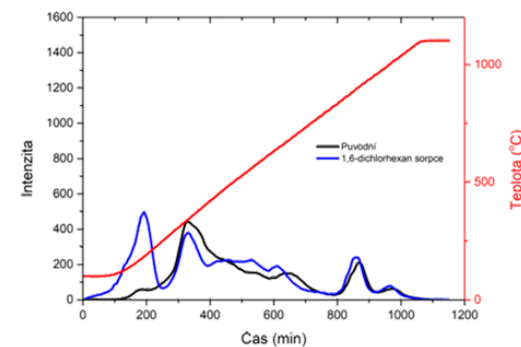
a) TMA-VMT



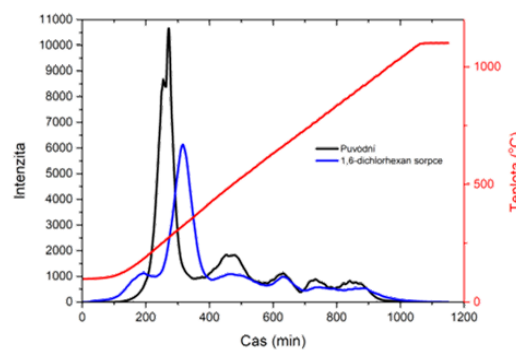
b) TBA-VMT



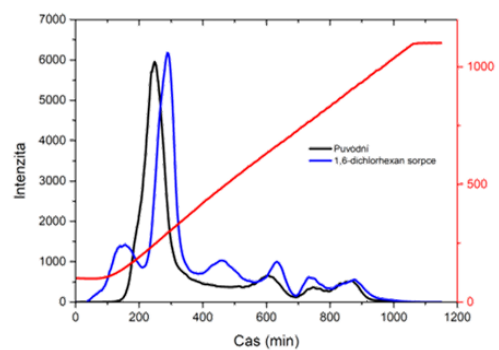
c) BTMA-VMT



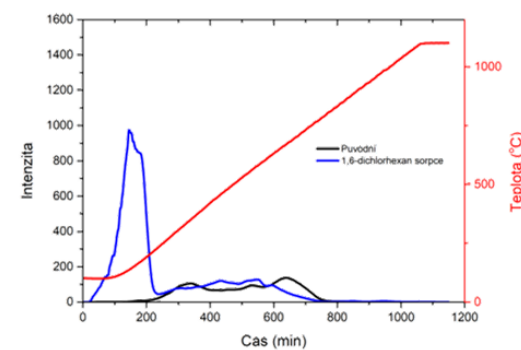
d) HDP-VMT



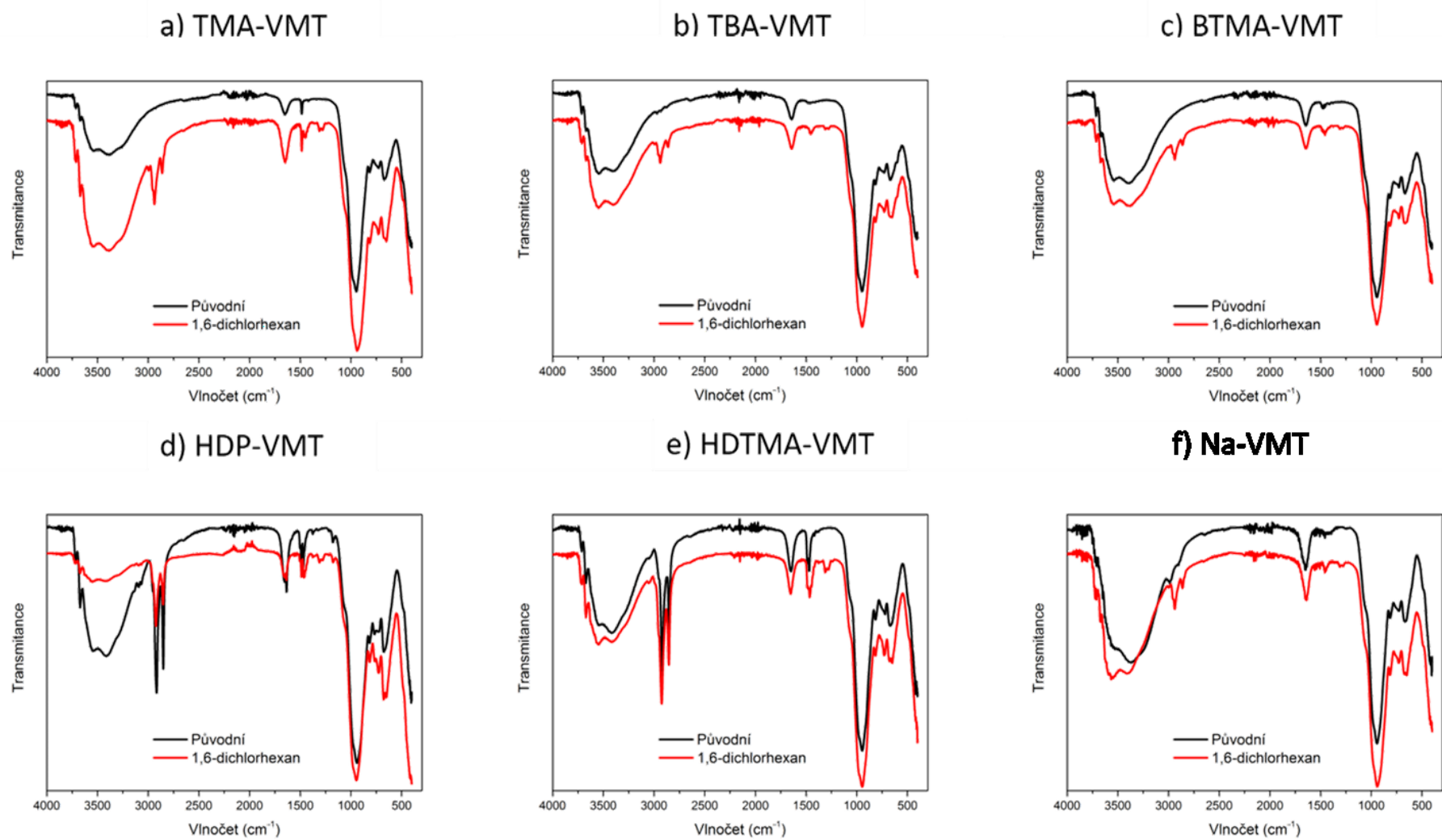
e) HDTMA-VMT



f) Na-VMT

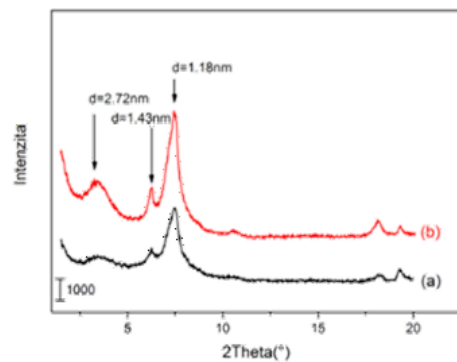


Obrázek 22: Charakterizace modifikovaných vermikulitů po sorpci 1,6-dichlorhexanu pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku

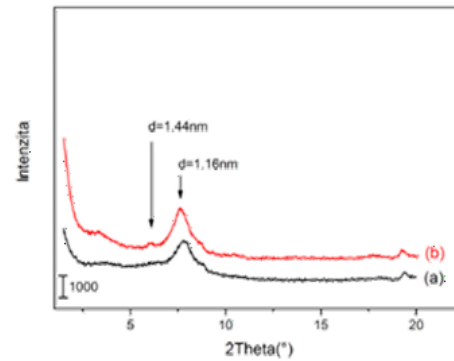


Obrázek 23: Srovnání modifikovaných vermikulitů před a po sorpci 1,6-dichlorhexanu metodou FTIR

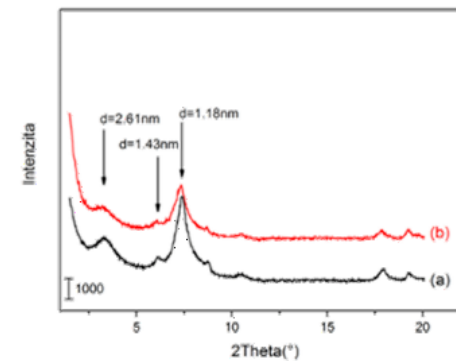
a) TMA-VMT



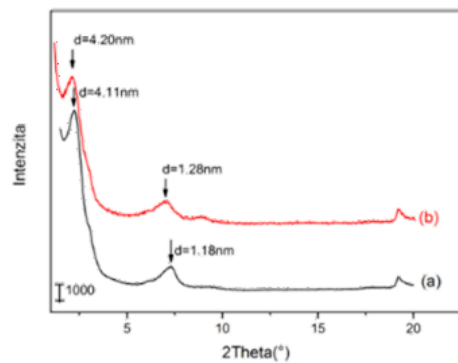
b) TBA-VMT



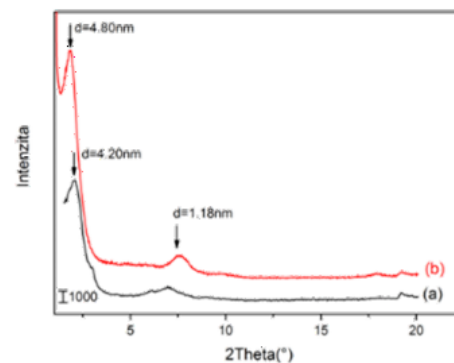
c) BTMA-VMT



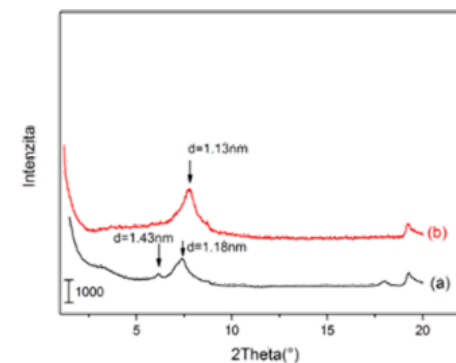
d) HDP-VMT



e) HDTMA-VMT



f) Na-VMT



Obrázek 24: Charakterizace modifikovaných vermikulitů před a po sorpci 1,6-dichlorhexanu metodou XRD

3.3.5. Pentylacetát

3.3.5.1. Charakterizace pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku

Na obrázku č. 25 je porovnání modifikovaných vermikulitů před a po sorpci pentylacetátu. V případě TMA vermikulitu došlo k nárůstu množství uhlíku o 0,1534 %, v případě TBA vermikulitu došlo k nárůstu o 0,0519 % uhlíku, v případě BTMA vermikulitu o 0,2294 %, HDP vermikulitu o 0,475 %, HDTMA vermikulitu k poklesu o 0,363 % a v případě Na vermikulitu k poklesu o 0,0505 % uhlíku. Došlo tedy k minimální nárůstu, což značí, že sorpce nebyla příliš účinná.

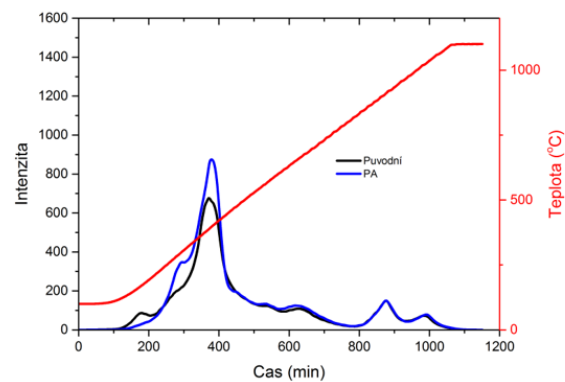
3.3.5.2. Charakterizace pomocí FTIR analýzy

Na obrázku č. 26 je srovnání záznamů FTIR analýzy. Na záznamech nejsou viditelné žádné absorpční pásy odpovídající přítomnosti pentylacetátu ve vzorcích modifikovaných vermikulitů. Tato skutečnost odpovídá výsledkům analýzy obsahu uhlíku.

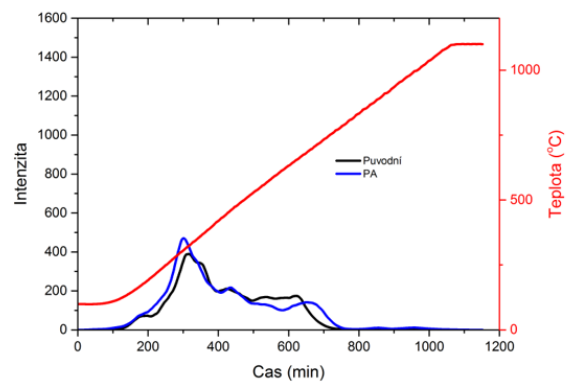
3.3.5.3. Charakterizace pomocí rentgenové difrakční analýzy

Na obrázku č. 27 je srovnání pomocí rentgenové difrakční analýzy. V případě TMA vermikulitu, TBA vermikulitu a BTMA vermikulitu nedošlo ke změně mezirovinné vzdálenosti. V případě HDP vermikulitu, HDTMA vermikulitu a Na vermikulitu došlo dokonce ke zmenšení mezirovinné vzdálenosti.

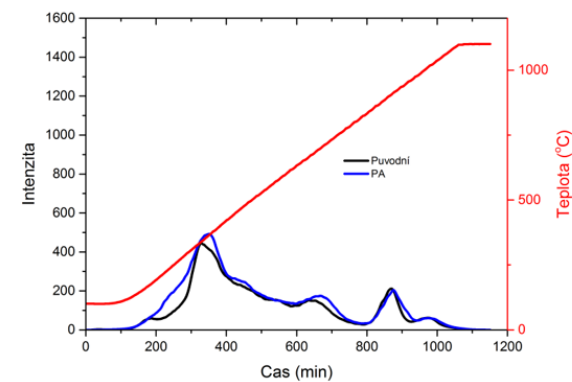
a) TMA-VMT



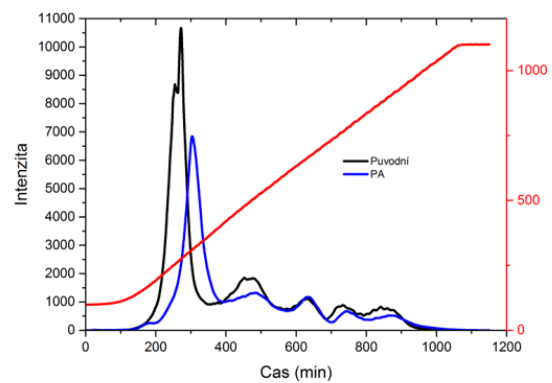
b) TBA-VMT



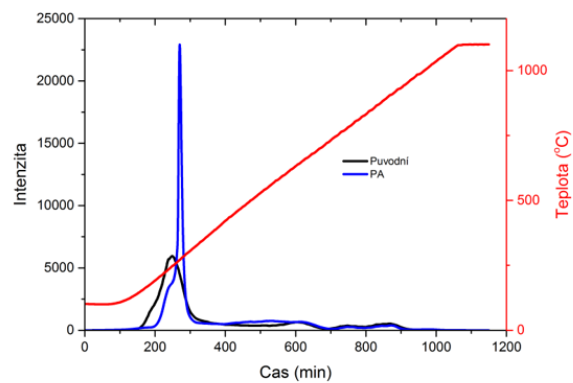
c) BTMA-VMT



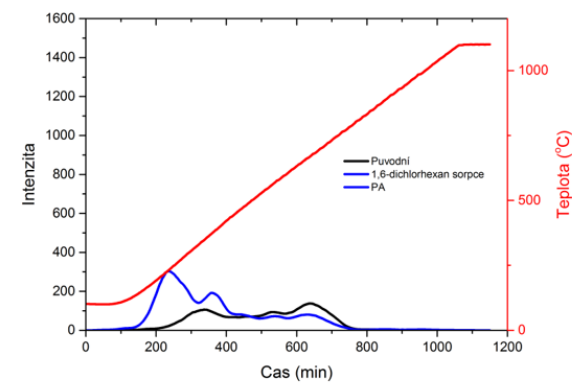
d) HDP-VMT



e) HDTMA-VMT

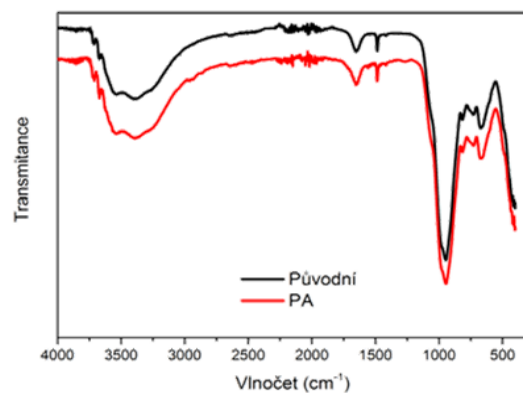


f) Na-VMT

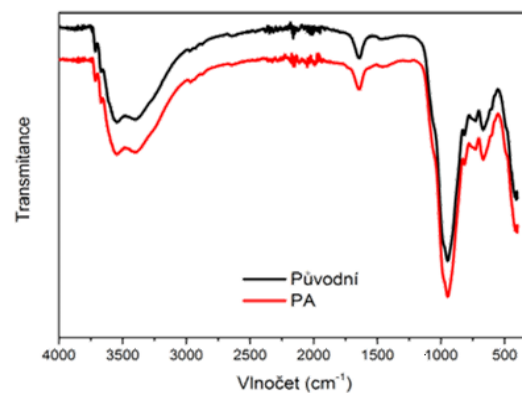


Obrázek 25: Charakterizace modifikovaných vermikulitů před a sorpci pentylacetátu pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku

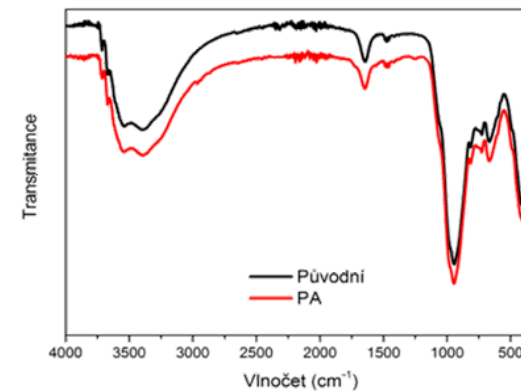
a) TMA-VMT



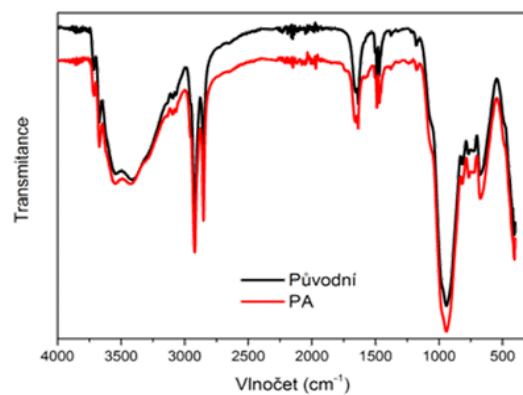
b) TBA-VMT



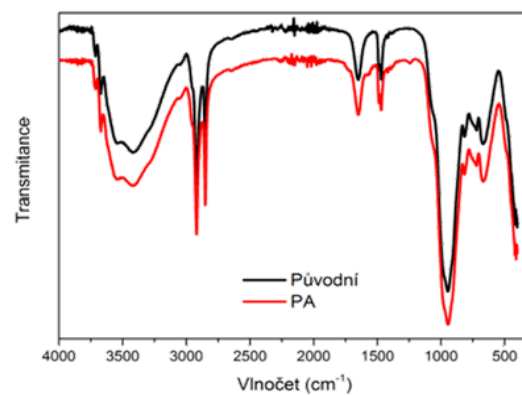
c) BTMA-VMT



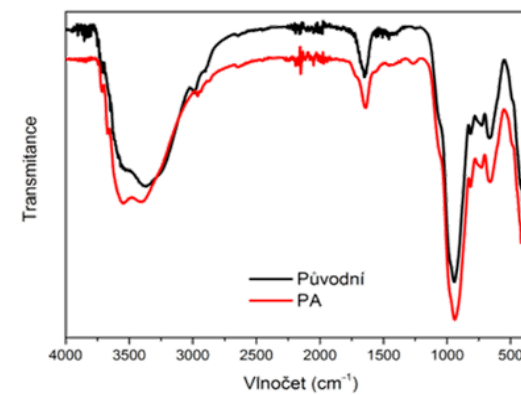
d) HDP-VMT



e) HDTMA-VMT

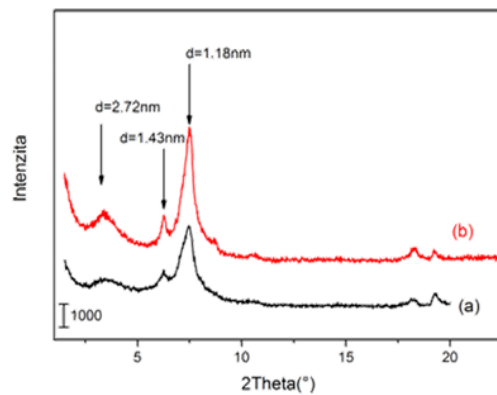


f) Na-VMT

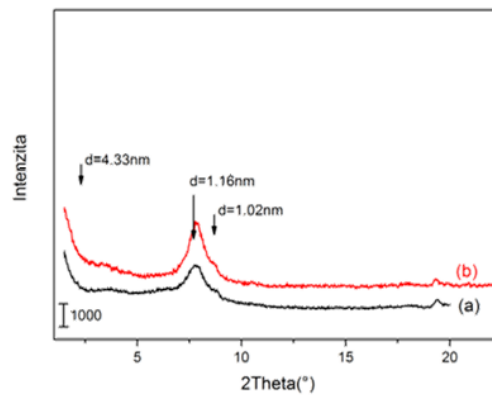


Obrázek 26: Srovnání modifikovaných vermikulitů před a po sorpci pentylacetátu metodou FTIR

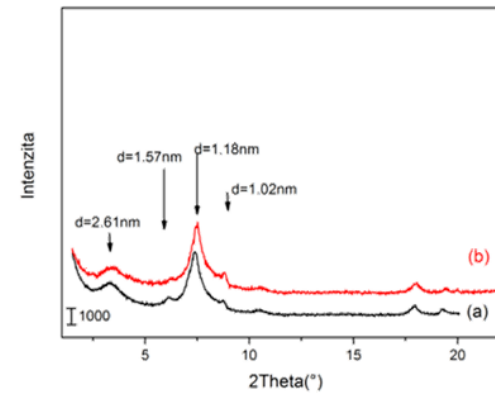
a) TMA-VMT



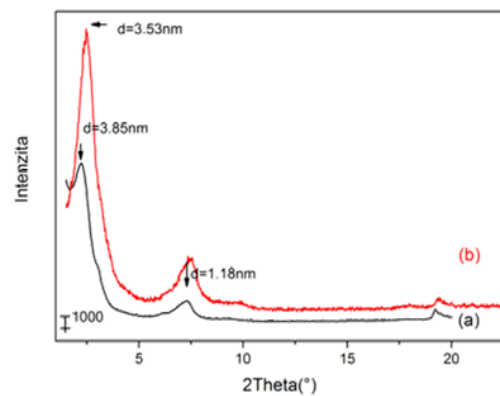
b) TBA-VMT



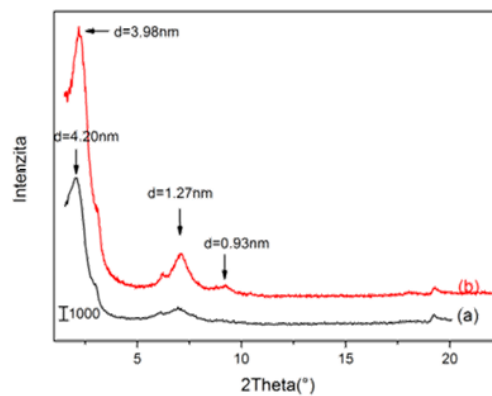
c) BTMA-VMT



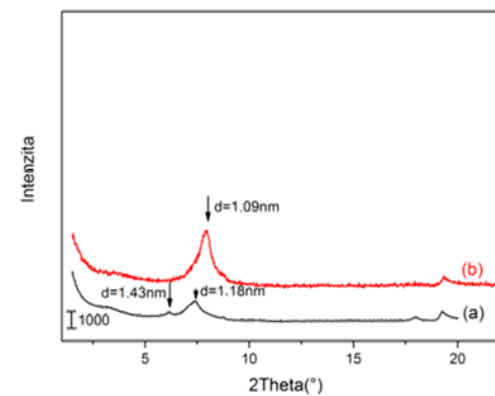
d) HDP-VMT



e) HDTMA-VMT



f) Na-VMT



Obrázek 27: Srovnání modifikovaných vermikulitů před a po sorpci pentylacetátu metodou XRD

V Tabulkách 7 a 8 jsou uspořádány hodnoty obsahu uhlíku. V Tabulce 7 jsou hodnoty obsahu uhlíku uvedeny v %, zatímco v Tabulce 8 jsou hodnoty přepočteny na množství uhlíku adsorbované v sorbentu v mg/g. V Tabulce 9 je porovnání mezirovinových vzdáleností, získaných pomocí rentgenové difrakční analýzy.

Tabulka 7: Tabulka obsahu uhlíku v modifikované formě

	Obsah uhlíku [%]					
	Před sorpcí	Po sorpci				
		Thiodiglykol	DMMP	DEEP	1,6-dichlorhexan	PA
TMA-VMT	1,9274	1,8702	3,2389	4,0379	3,627	2,0808
TBA-VMT	1,4795	1,5013	3,1421	4,7018	2,4203	1,5314
BTMA-VMT	1,8683	2,1373	3,9471	3,6806	2,0657	2,0977
HDP-VMT	12,238	11,389	14,255	17,77	13,174	12,713
HDTMA-VMT	11,518	8,576	12,929	15,371	12,445	11,155
Na-VMT	1,0525	0,8001	2,6071	3,4752	1,8102	1,002

Tabulka 8: Adsorbované množství uhlíku v modifikovaných vermikulitech v jednotkách mg/g

	Adsorbované množství uhlíku [mg/g]				
	Po sorpci				
	Thiodiglykol	DMMP	DEEP	1,6-dichlorhexan	PA
TMA-VMT	ND	13,115	21,105	16,996	1,534
TBA-VMT	0,218	16,626	32,223	9,408	0,519
BTMA-VMT	2,69	20,788	18,123	1,974	2,294
HDP-VMT	ND	20,17	55,32	9,36	4,75
HDTMA-VMT	ND	14,11	38,53	9,27	ND
Na-VMT	ND	15,546	24,227	7,577	ND

ND- pod mezí detekce

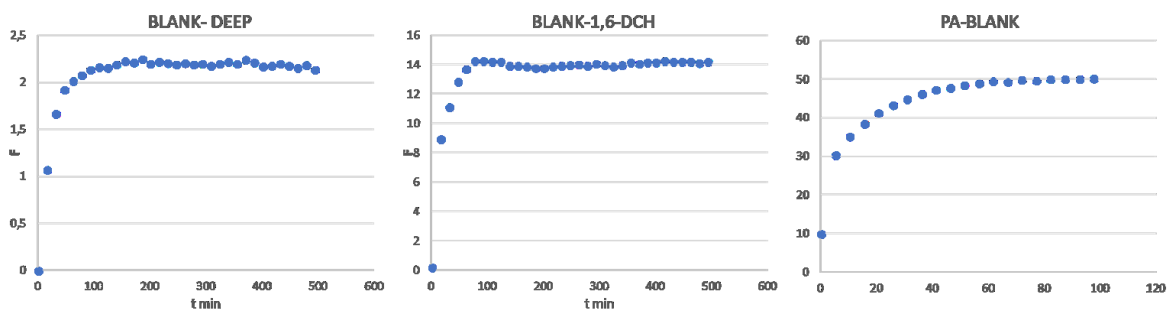
Tabulka 9: Tabulka mezirovinných vzdáleností

	Mezivrstevná vzdálenost d [nm]					
	Před sorpcí	Po sorpci				
		Thiodiglykol	DMMP	DEEP	1,6-dichlorhexan	PA
TMA-VMT	2,72	>3,47	>3,47	2,72	2,72	2,72
TBA-VMT	1,43	>3,47	>3,47	4,33	1,43	4,33
BTMA-VMT	2,61	>3,47	>3,47	3,04	2,61	2,61
HDP-VMT	4,11	4,11	>3,47	4,41	4,2	3,53
HDTMA-VMT	4,2	>3,47	>3,47	3,84	4,8	3,98
Na-VMT	1,43	>3,47	>3,47	xx	2,33	1,09

3.4. Průnik par skrze vrstvu vermikulitu – dynamická sorpce

Jak již bylo řečeno dříve, páry thiodiglykolu se při statické metodě neadsorbovaly, tudíž thiodiglykol nebyl metodou dynamické sorpce vůbec měřen. Při testování průniku par DMMP bylo zjištěno, že se DMMP na modifikovaných vermikulitech téměř nezachycoval. V níže uvedených grafech je porovnání vermikulitů při testech průniku par DEEP, 1,6-dichlorhexanu a pentylacetátu. Modrá křivka představuje průnik par přes vzorky materiálu obsahujících navážku modifikovaného vermikulitu 5 mg, oranžová odpovídá materiálu s navážkou 10 mg modifikovaného vermikulitu a šedá křivka znázorňuje průnik par přes vrstvu materiálu obsahujícího 20 mg modifikovaného vermikulitu.

Na obrázku č.28 jsou zobrazeny charakterizace průniku par simulantů přes polyethylenovou folii, která představuje slepý vzorek – vzorek neobsahující žádný vermikulit ani jiný adsorbent. Z obrázku je zřejmé že všechny tři zkoumané simulanty DEEP, 1,6-dichlorhexan a pentylacetát prošly fólií okamžitě a nebyly zadržovány.

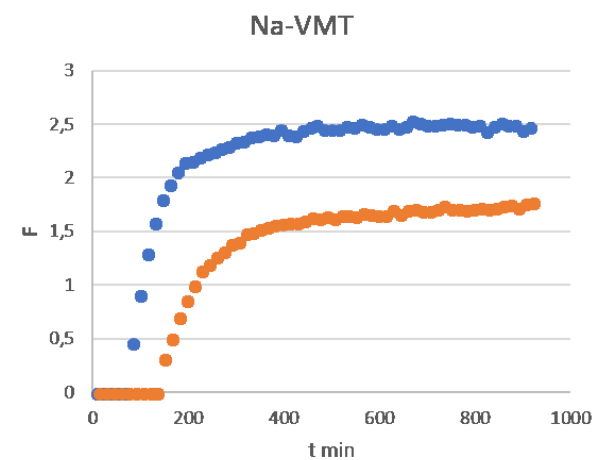
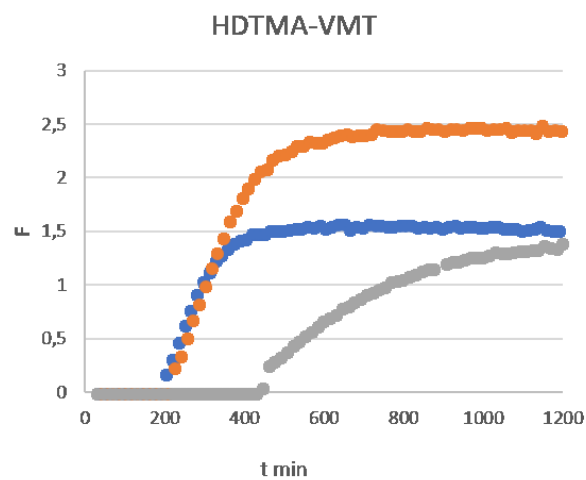
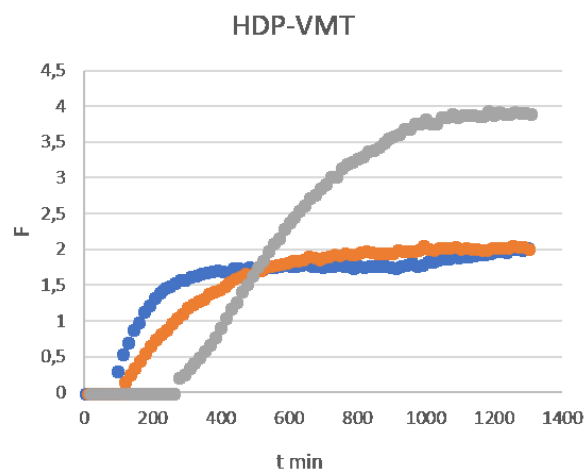
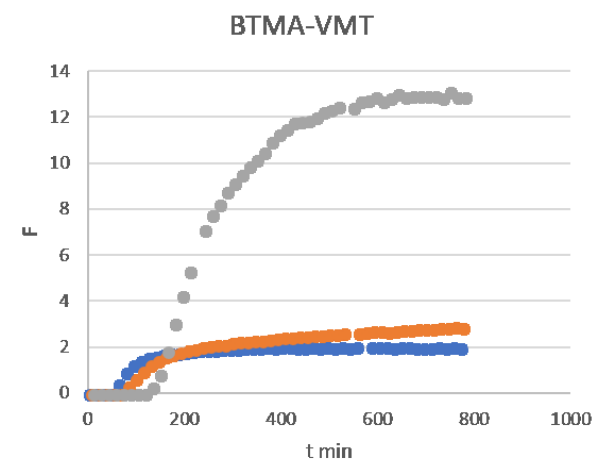
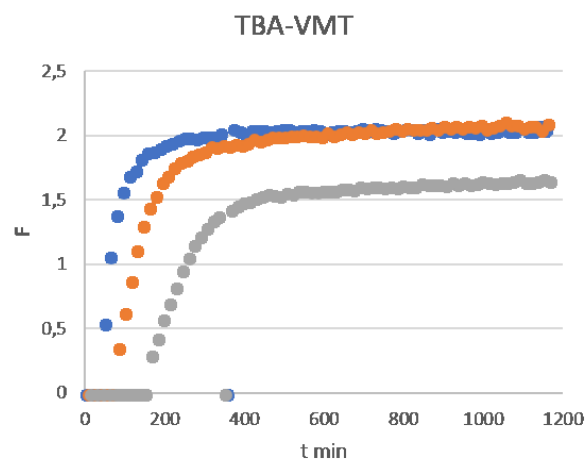
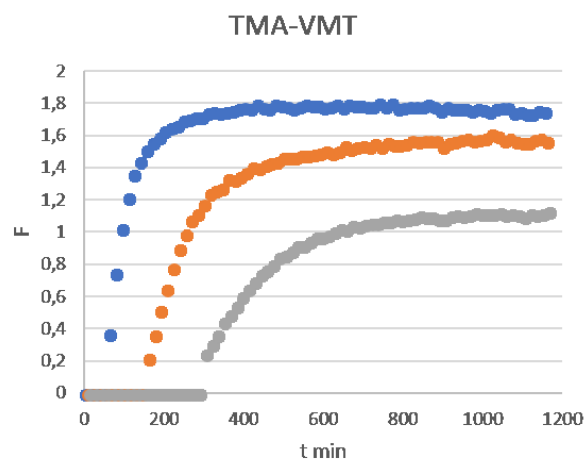


Obrázek 28: Charakterizace průniku par skrze fólii bez vermikulitu

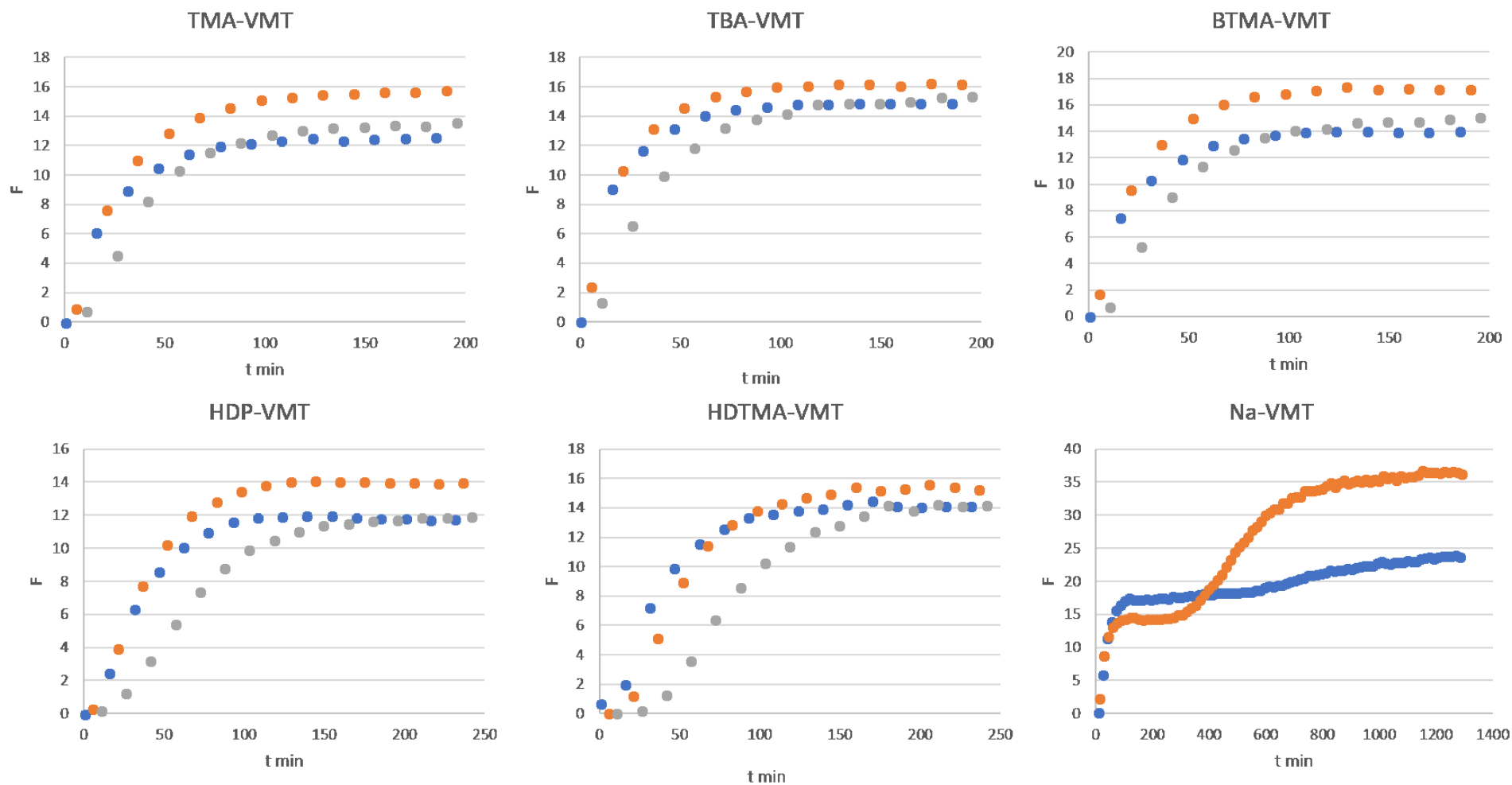
Na obrázku č. 29 je znázorněn průnik par DEEP přes modifikované vermikulity. Z křivek lze vyčíst, že čím větší byla navážka modifikovaného vermikulitu, tím déle se DEEP zdržoval. Z této metody lze jasně říci, že nejdelší dobu zdržení DEEP měl HDTMA vermikulit, který při 20 mg navážce nepropustil DEEP přes 400 minut. V případě HDP vermikulitu a TMA vermikulitu byla doba zádrže okolo 300 minut, u ostatních vermikulitů se tato doba pohybovala okolo 200 minut.

Na obrázku č. 30 je znázorněn průnik par 1,6-dichlorhexanu přes modifikované vermikulity. Z obrázku je zřejmé, že ani zvýšení množství modifikovaného vermikulitu nezajistilo delší dobu zádrže. Nejdelší zdržení par 1,6-dichlorhexanu je zřejmé v případě HDTMA vermikulitu, u kterého doba zádrže dosáhla 30 minut pro vzorek obsahující vrstvu o hmotnosti 20 mg.

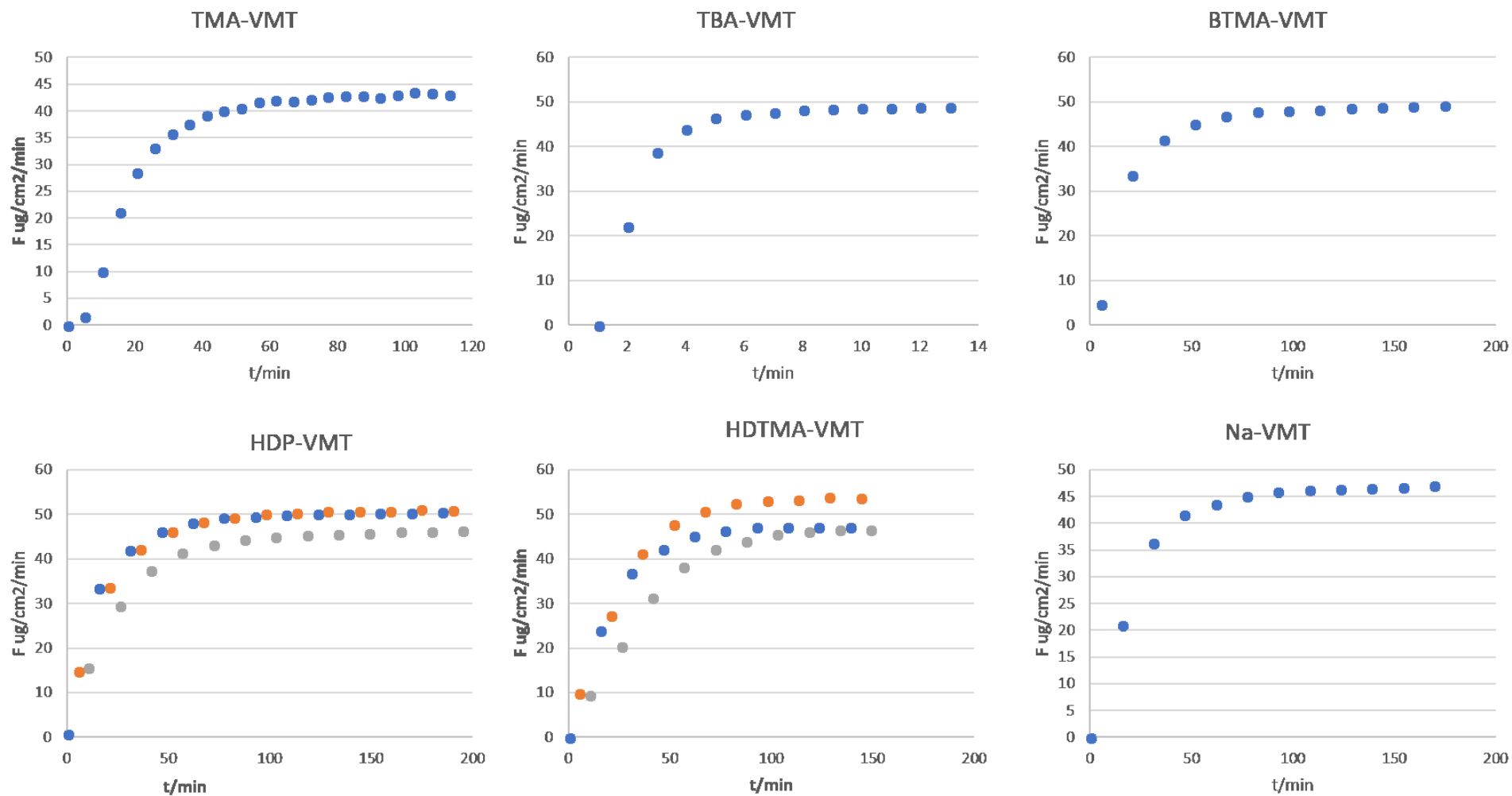
Na obrázku č. 31 je znázorněn průnik par pentylacetátu modifikovanými vermikulity. Záchyt nebyl účinný a pentylacetát procházel vermikulity téměř okamžitě.



Obrázek 29: Charakterizace průniku par DEEP modifikovanými vermikulity



Obrázek 30: Charakterizace průniku par 1,6-dichlorhexanu skrze modifikované vermikulity



Obrázek 31: Charakterizace průniku par pentylacetátu přes modifikované vermikulity

Tabulka 10: Doby zadrže (retenční doby) průniku par simulantů přes vrstvy modifikovaných vermikulitů

Vzorek	navážka jílu	DEEP		DCH		PA
	v mg/cm ²	RD min				
		F = 0,1*	F = 1*	F = 0,1*	F = 1*	F = 0,1/1*
BLANK (PE + 2x n.textil.)	-	< 5	< 5	0	0	0
VMT Na	10	67	97	0	5	0
	20	133	195	0	0 (<10)	
VMT HDTMA	5	185	277	0	0 (<5)	0
	10	292	446	0	5	
	20	441	749	10	26	
VMT TMA	5	46	77	0	0	0
	10	144	251	0	5	
	20	287	610	0	10	
VMT BTMA	5	46	77	0	0	0
	10	67	113	0	0	
	20	128	221	0	10	
VMT TBA	5	31	46	0	0	0
	10	67	113	0	0	
	20	149	241	0	0	
VMT HDP	5	77	139	0	0	0
	10	97	251	0	5	
	20	379	595	0	10	

F- rychlost pronikání par přes každý modifikovaný vermikulit. F= 0,1 znamená rychlost pronikání 1 µg.cm⁻².min⁻¹

4. ZÁVĚR

Bojové chemické látky jsou již dlouhou dobu hojně řešeným tématem. Počátky používání bojových chemických látek spadají již do 5. st. př. n. l., kdy byly používány jedy z rostlin, později se však vyvíjely a vznikaly toxičtější látky, jako zpuchýřující yperit nebo nervově paralytické sarin a soman. I přes Úmluvu o zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní z roku 1997 jsou dnes chemické zbraně využívány, což zvýrazňuje nutnost zkoumání jejich dekontaminaci a likvidaci. Dekontaminace těchto látek je obtížná, ideální dekontaminační činidlo by mělo mít vysoký stupeň účinnosti na velké rozpětí kontaminantů, dlouhotrvající účinek, rychlý nástup účinku, opakovatelnost, skladovatelnost, bezpečnou manipulaci, netoxicitu, odolnost vůči organickým materiálům a další. Vzhledem k tomu, že jsou stále hrozby jejich použití, např. při teroristických útocích, jejich výzkum je velmi potřebný, zejména v oblasti detekce a dekontaminačních technologií. Z důvodu jejich toxicity je není možné využívat ve vědeckých laboratořích, a proto jsou používány jejich simulanty, které mají v ideálním případě velmi podobné chemické a fyzikální vlastnosti, avšak nejsou toxické.

Bakalářská práce je věnována studiu možností využití organicky modifikovaných vermikulitů jako sorbentu yperitu a vybraných organofosfátů s využitím látek simulujících jejich účinek. Jako látky simulující účinek yperitu byly vybrány thiodiglykol, 1,6-dichlorhexan a pentylacetát, jako látky simulující účinek organofosfátů diethylethylfosfonát a dimethyl-methylfosfonát.

Jílové minerály, zejména bentonit, jsou pro dekontaminace některých bojových chemických látek využívány již několik desetiletí, avšak organicky modifikované jílové minerály byly testovány pouze ojediněle. Organicky modifikované jílové minerály (smektity a vermikulity) mají výborné adsorpční schopnosti pro organické látky. Jejich vlastnosti a sorpční schopnosti se liší v závislosti na struktuře organické modifikující látky, kterou je zpravidla nějaký organický kation. Pro modifikaci byly v této práci vybrány tři organické kationty s krátkým uhlovodíkovým řetězcem – tetramethylamoniové, tetrabutylamoniové a trimethylbenzylamoniové kationty a dva organické kationty s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem – hexadecyltrimethylamoniovými a hexadecylpyridiniovými kationty.

Ze získaných výsledků lze odvodit:

- nejlépe s organicky modifikovanými vermikulity interagovaly simulanty organofosfátů, tedy dimethyl-methylfosfonát a diethyl-ethylfosfonát. Tato skutečnost se však projevila pouze při statickém testování sorpce par, při dynamickém testu dimethyl-methylfosfonát procházel přes vrstvu sorbentu bez jakékoliv zádrže.
- Thiodiglykol s modifikovanými vermikulity téměř neinteragoval, při statické sorpci par byl jeho záchyt minimální, proto nebyl vůbec zařazen k testu průniku par metodou dynamické sorpce.
- 1,6-dichlorhexan nejlépe interagoval s vermikulity obsahující dlouhý uhlíkatý řetězec. Při dynamické sorpci byla doba zádrže poměrně krátká ve všech testovaných případech.
- Pentylacetát se rovněž nejlépe adsorboval při statické sorpci na vermikulity obsahující dlouhý uhlíkatý řetězec. V případě dynamického testování průniku par přes vrstvu materiálu byla zjištěná nulová zádrž pentylacetátu ve vrstvě materiálu obsahující tytéž modifikované vermikulity.
- Dimethyl-methylfosfonát interagoval při statické sorpci velmi dobře se všemi typy použitých vermikulitů, při dynamické sorpci se však zádrž molekul této látky vůbec neprokázala.
- Diethyl-ethylfosfonát poskytl nejlepší výsledky v této práci, jak při statické, tak při dynamické sorpci par.

Souhrnně lze říci, že jako nejlepší adsorbent z testovaných materiálů se jeví pro zvolené látky vermikulit modifikovaný hexadecyltrimethylamoniovými kationty a následně vermikulit modifikovaný hexadecylpyridiniovými kationty. Důvodem je zřejmě struktura mezivrstev modifikovaného vermikulitu, kdy kationty s dlouhým uhlíkatým řetězcem zvýší vzdálenost jednotlivých vrstev ve struktuře vermikulitu, a tím zvýší kapacitu pro záchyt dalších molekul v mezivrstvích. Kationty s kratším uhlíkatým řetězcem jednak nezvýší výrazně vzdálenosti v mezivrstevných prostorech a jednak pravděpodobně samy stéricky brání efektivnímu průniku dalších molekul do struktury vermikulitu.

SEZNAM LITERATURY

- [1] *Bojové chemické látky* [online]. , 1-15 [cit. 2016-12-24]. Dostupné z: http://www.ftvs.cuni.cz/FTVS-881-version1-bojove_chemicke_latky.doc
- [2] GUPA, Ramesh. *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents* [online]. 2. Vydání, 2015, 1181 s. [cit. 2016-12-24]. ISBN 978-0-12-800159-2. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128001592000038>
- [3] *V Sýrii vraždil nervový plyn sarin, potvrdili experti OSN* [online]. 2013 [cit. 2017-05-02]. Dostupné z: <http://www.ceskatelevize.cz/ct24/svet/1075136-v-syrii-vrazdil-nervovy-plyn-sarin-potvrdili-experti-osn>
- [4] WAGNER, Karel. V Sýrii zabíjel sarin. Neviditelný pes [online]. 2017 [cit. 2017-05-02]. Dostupné z: http://neviditelnypes.lidovky.cz/analyza-v-syrii-zabijel-sarin-d2o-/p_zahranici.aspx?c=A170417_222811_p_zahranici_wag
- [5] STŘEDA, Ladislav, Emil HALÁMEK a Zbyněk KOBLIHA. Současný stav a perspektivy chemického odzbrojení. *Mezinárodní vztahy*. **2000**(2), 62-72. ISSN 0323-1844. Stažené z: <https://mv.iir.cz/article/view/1260>
- [6] *Úmluva o zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní a jejich zničení. Státní ústav pro jadernou bezpečnost* [online]. [cit. 2017-04-13]. Dostupné z: <http://www.sujb.cz/zakaz-chemickych-zbrani/umluva-o-zakazu-vyvoje-vyroby-hromadeni-zasob-a-pouziti-chemickych-zbrani-a-jejich-zniceni/>
- [7] OPCW - Organizace pro zákaz chemických zbraní. *Ministerstvo zahraničních věcí* [online]. [cit. 2017-04-13]. Dostupné z: http://www.mzv.cz/jnp/cz/zahranicni_vztahy/cr_v_mezinarodnich_organizacich/opcw_organizace_pro_zakaz_chemickych/index.html
- [8] Znečištění přírody. *Prameny zdraví* [online]. [cit. 2017-04-13]. Dostupné z: <http://www.magazinzdravi.cz/znecesteni-prirody>
- [9] HUEBNER, Kermit. CBRNE - Nerve Agents, G-series - Tabun, Sarin, Soman. In: *Medscape* [online]. 2016 [cit. 2017-01-01]. Dostupné z: <http://emedicine.medscape.com/article/831648-overview>
- [10] *Sarin- Nervově paralytické látky: Sarin (GB)* [online]. 2010 [cit. 2016-12-26]. Dostupné z: <http://forum.valka.cz/topic/view/8637#373410>

- [11] WATANABE, Yoshimasa, Takeo ITOH, Hiroaki SHIRAISHI a SPOL. *Toxicology and Applied Pharmacology: Acute effects of a sarin-like organophosphorus agent, bis(isopropylmethyl)phosphonate, on cardiovascular parameters in anaesthetized, artificially ventilated rats*. 2013. ISBN 0041-008X. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0041008X13002688>
- [12] ZACHARY, Laub. *Sarin. Council on Foreign Relations* [online]. 2014 [cit. 2016-12-24]. Dostupné z: <http://www.cfr.org/weapons-of-mass-destruction/sarin/p9553>
- [13] *Sarin- Nervově paralytické látky: toxicita* [online]. 2010 [cit. 2016-12-26]. Dostupné z: <http://forum.valka.cz/topic/view/8637#373413>
- [14] SHARMA, Neha a Rita KAKKAR. *Journal of Computational Science: Adsorption of sarin on MgO nanotubes: Role of doped and defect sites* [online]. 2015, [cit. 2016-12-28]. ISBN 1877-7503. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/18777503>
- [15] *Soman (GD)* [online]. 2010 [cit. 2016-12-28]. Dostupné z: <http://forum.valka.cz/topic/view/8639/Soman-GD>
- [16] *Sarin* [online]. [cit. 2016-12-28]. Dostupné z: <https://tema.novinky.cz/sarin>
- [17] MIHULKA, Stanislav. *Zavraždili zavrženého severokorejského prince nervovým plynem VX?* [online]. 2017 [cit. 2017-03-19]. Dostupné z: <http://www.osel.cz/9266-zavraždili-zavrzeneho-severokorejskeho-prince-nervovym-plynem-vx.html>
- [18] PIVOŇKOVÁ, Eva. *Otrava bojovým plynem VX (metylfosfonotriát, Amiton) - příznaky, projevy, symptomy* [online]. 2014 [cit. 2017-03-19]. Dostupné z: <http://www.priznaky-projevy.cz/otravy/otrava-bojovym-plynem-vx-metylfosfonotriat-priznaky-projevy-symptomy>
- [19] http://www.lidovky.cz/vrazda-jak-z-filmu-kim-cong-nam-byl-zavrazen-zakazanym-nejdokonalejsim-bojovym-plynem-vx-gwn-/zpravy-svet.aspx?c=A170224_020002_ln_zahranici_gib
- [20] *Yperit* [online]. [cit. 2016-12-30]. Dostupné z: <http://cs.dbpedia.org/page/Yperit>
- [21] www.mpouzar.net/prednasky/bol.ppt, Bojové otravné látky.
- [22] MIKA, Otakar J., *Závažná chemická havárie s yperitem v roce 1943*. 2011.

- [23] BARTELT-HUNT, Shannon a Detlef KNAPPE. A Review of Chemical Warfare Agent Simulants for the Study of Environmental Behavior. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2008, , 7-27 [cit. 2017-02-07]. DOI: 10.1080/10643380701643650. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Shannon_Bartelt-Hunt/publication/248943105_A_Review_of_Chemical_Warfare_Agent_Simulants_for_the_Study_of_Environmental_Behavior/links/0a85e52ebcd2bb7466000000/A-Review-of-Chemical-Warfare-Agent-Simulants-for-the-Study-of-Environmental-Behavior.pdf?origin=publication_detail
- [24] Bartelt-Hunt, S.L., Knappe, D. R. U., Barlaz, M. A., A review of chemical warfare agent simulants for the study of environmental behavior. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2008. 38(2): p. 112-136. ISSN: 1064-3389
- [25] SLABOTINSKÝ, J., KRÁLÍK, L., CEJPEK, J.: Náhrady bojových chemických látek a jejich využití při testování účinnosti ochranných prostředků a studiu šíření v prostředí. In: *Ochrana obyvatelstva – nebezpečné látky 2012*. Ostrava: SPBI, 2012, 174-177. ISBN: 978-80-7385-109-5
- [26] ČAPOUN, Tomáš a Jana KRYKORKOVÁ. DEKONTAMINACE BOJOVÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK ZA NÍZKÝCH TEPLOT V HZS ČR I TEORETICKÁ VÝCHODISKA. *THE SCIENCE FOR POPULATION PROTECTION* [online]. 2012, 2012(4) [cit. 2017-03-23]. Dostupné z: http://www.population-protection.eu/attachments/044_vol4n4_capoun_krykorkova.pdf.
- [27] ŠTENGL, V. DEKONTAMINACE JEDŮ NA OXIDECH KOVŮ. *Ústav anorganické chemie AV ČR* [online]. [cit. 2017-03-23]. Dostupné z: https://www.iic.cas.cz/cz/vyzkum_materialova_chemie_reaktivni_sorbenty
- [28] CABAL, Jiří. *Odmořování bojových chemických látek* [online]. In: . [cit. 2017-03-24]. Dostupné z: <http://www.unob.cz/fvz/struktura/k304/Documents/odmorovani.pdf>
- [29] ŠVRČEK, Jiří, Petr KAČER, Marek KUZMA, Antonín MARHOUL, Libor PÁNEK a Libor ČERVENÝ. DEKONTAMINAČNÍ TECHNOLOGIE VYUŽÍVAJÍCÍ PÁRY PEROXIDU VODÍKU. *Chemické listy* [online]. 2010, (104), 662-670 [cit. 2017-03-24]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_07_662-670.pdf

- [30] ANDRLE, Marek. *Extrakční detoxikace citlivých komponent* [online]. Brno, 2014 [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/33053/Teze.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Autoreferát doktorské dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. JOSEF ČÁSLAVSKÝ, CSc.
- [31] RIDDELLOVÁ, Kateřina. *Extrakce* [online]. [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~poustkaj/ISM%20Cz-5%20LE_ASE_MASE_0907.pdf
- [32] SUN, Wanqi, Miao LIANG, Zhen LI a Jinian SHU. *Talanta: Ultrasensitivedetection of explosives and chemicalwarfareagents by low-pressurephotoionizationmassspectrometry* [online]. , 191-195 [cit. 2017-04-05]. ISSN 0039-9140. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914016303411>
- [33] BIDMANOVÁ, Šárka, Miroslav POHANKA, Jiří CABAL, Zbyněk PROKOP a Jiří DAMBORSKÝ. Biosenzory k včasné detekci otravných látek. *Chemické listy* [online]. 2010, (5), 302-308 [cit. 2017-04-09]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_05_302-308.pdf
- [34] *EnvironmentalProtectionAgency* [online]. 2013, , www.epa.gov/ord [cit. 2016-10-31].
- [35] Jílové minerály. *Velebit* [online]. Dalibor Velebil, 2008 [cit. 2016-10-09]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/mineraly/jilove-mineraly>
- [36] VALÁŠKOVÁ, Marta. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-886-1.
- [37] WEISS, Z., KUŽVART, M.: *Jílové minerály. Jejich nanostruktura a využití*. 2005, vydání první, Praha, 281 s., Univerzita Karlova v Praze, ISBN 80-246-0868-5.
- [38] PLACHÁ, Daniela, Kateřina ROSENBERGOVÁ, Jiří SLABOTÍNSKÝ, Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Soňa ŠTUDENTOVÁ a Gražyna SIMHA MARTYNKOVÁ. *Journal of Hazardous Materials: Modifiedclayminerals efficiency against chemical and biological warfare agents for civil human protection* [online]. Elsevier, 2014, 65-72 [cit. 2017-10-31]. 0304-3894. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414000922>

[39] PITSCHMANN, Vladimír; HON, Zdeněk; NAVRÁTIL, Leoš. Současné poznatky o zpuchýřujících látkách : diagnostika, terapie a ochrana. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online], 2011, roč. 4, č. 2. Dostupný z WWW: <<http://www.bozpinfo.cz/josra/josra-02-2011/zpuchyrujici-latky-II.html>>. ISSN 1803-3687.

SEZNAM OBRÁZKŮ

OBRÁZEK 1: STRUKTURA SARINU	14
OBRÁZEK 2: STRUKTURA SOMANU.....	14
OBRÁZEK 3: STRUKTURA LÁTKY VX.....	14
OBRÁZEK 4: STRUKTURA YPERITU	16
OBRÁZEK 5: HEXADECYLPYRIDIUM BROMID	32
OBRÁZEK 6: HEXADECYLTRIMETHYLAMONIUM BROMID	32
OBRÁZEK 7: BENZYLTRIMETHYLAMONIUM CHLORID	32
OBRÁZEK 8: TETRAMETHYLAMONIUM CHLORID	32
OBRÁZEK 9: TETRABUTYLAMONIUM BROMID	32
OBRÁZEK 10: POROVNÁNÍ VERMIKULITŮ PŘED A PO SORPCI POMOCÍ ANALÝZY OBSAHU FÁZOVÉHO UHLÍKU	36
OBRÁZEK 11: POROVNÁNÍ VERMIKULITŮ PŘED A PO SORPCI POMOCÍ FTIR ANALÝZY	37
OBRÁZEK 12: POROVNÁNÍ VERMIKULITŮ PŘED A PO SORPCI POMOCÍ RTG DIFRAKCE.....	38
OBRÁZEK 13: CHARAKTERIZACE MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PO SORPCI THIODIGLYKOLU POMOCÍ ANALÝZY OBSAHU FÁZOVÉHO UHLÍKU	42
OBRÁZEK 14: SROVNÁNÍ MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PŘED A PO SORPCI THIODIGLYKOLU METODOU FTIR.....	43
OBRÁZEK 15: CHARAKTERIZACE MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PŘED A PO SORPCI THIODIGLYKOLU METODOU XRD.....	44
OBRÁZEK 16: CHARAKTERIZACE MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PO SORPCI DMMP POMOCÍ ANALÝZY OBSAHU FÁZOVÉHO UHLÍKU	46
OBRÁZEK 17: SROVNÁNÍ MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PŘED A PO SORPCI DMMP METODOU FTIR.....	47
OBRÁZEK 18: CHARAKTERIZACE MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PO SORPCI DEEP METODOU XRD	48
OBRÁZEK 19: CHARAKTERIZACE MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PO SORPCI DEEP POMOCÍ ANALÝZY OBSAHU FÁZOVÉHO UHLÍKU	50
OBRÁZEK 20: SROVNÁNÍ MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PŘED A PO SORPCI DEEP METODOU FTIR.....	51
OBRÁZEK 21: CHARAKTERIZACE MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PO SORPCI DEEP METODOU XRD	52
OBRÁZEK 22: CHARAKTERIZACE MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PO SORPCI 1,6-DICHLORHEXANU POMOCÍ ANALÝZY OBSAHU FÁZOVÉHO UHLÍKU	54
OBRÁZEK 23: SROVNÁNÍ MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PŘED A PO SORPCI 1,6-DICHLORHEXANU METODOU FTIR	55
OBRÁZEK 24: CHARAKTERIZACE MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PŘED A PO SORPCI 1,6-DICHLORHEXANU METODOU XRD.....	56
OBRÁZEK 25: CHARAKTERIZACE MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PŘED A PO SORPCI PENTYLACETÁTU POMOCÍ ANALÝZY OBSAHU FÁZOVÉHO UHLÍKU	58
OBRÁZEK 26: SROVNÁNÍ MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PŘED A PO SORPCI PENTYLACETÁTU METODOU FTIR.....	59

OBRÁZEK 27: SROVNÁNÍ MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ PŘED A PO SORPCI PENTYLACETÁTU METODOU XRD	60
OBRÁZEK 28: CHARAKTERIZACE PRŮNIKU PAR SKRZE FÓLII BEZ VERMIKULITU	63
OBRÁZEK 29: CHARAKTERIZACE PRŮNIKU PAR DEEP MODIFIKOVANÝMI VERMIKULITY	64
OBRÁZEK 30: CHARAKTERIZACE PRŮNIKU PAR 1,6-DICHLORHEXANU SKRZE MODIFIKOVANÉ VERMIKULITY	65
OBRÁZEK 31: CHARAKTERIZACE PRŮNIKU PAR PENTYLACETÁTU PŘES MODIFIKOVANÉ VERMIKULITY	66

SEZNAM TABULEK

TABULKA 1: POUŽITÍ CHEMICKÝCH BOJOVÝCH LÁTEK.....	10
TABULKA 2: FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI SIMULANTŮ YPERITU	18
TABULKA 3: FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI SIMULANTŮ LÁTEK TYPU G.....	19
TABULKA 4: POUŽITÉ SURFAKTANTY	32
TABULKA 5: VZORCE POUŽITÝCH SURFAKTANTŮ	32
TABULKA 6: ADSORBOVANÉ MNOŽSTVÍ JEDNOTLIVÝCH SIMULANTŮ NA MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITECH	39
TABULKA 7: TABULKA OBSAHU UHLÍKU V MODIFIKOVANÉ FORMĚ	61
TABULKA 8: ADSORBOVANÉ MNOŽSTVÍ UHLÍKU V MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITECH V JEDNOTKÁCH MG/G.....	61
TABULKA 9: TABULKA MEZIROVINNÝCH VZDÁLENOSTÍ	62
TABULKA 10: DOBY ZÁDRŽE (RETENČNÍ DOBY) PRŮNIKU PAR SIMULANTŮ PŘES VRSTVY MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ	67